

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA ELIZA SILVA FONSACA

MODIFICAÇÃO QUÍMICA EM DERIVADOS DE GRAFENO VISANDO A
PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS

CURITIBA

2016

JÉSSICA ELIZA SILVA FONSACA

MODIFICAÇÃO QUÍMICA EM DERIVADOS DE GRAFENO VISANDO A
PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Área: Química Inorgânica

Admissão no programa: Março/2014

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin

Coorientadora: Prof. Dra. Elisa S. Orth

Curitiba

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

F676m

Fonsaca, Jéssica Eliza Silva

Modificação química em derivados de grafeno visando a preparação de nanocompósitos multifuncionais / Jéssica Eliza Silva Fonsaca. – Curitiba, 2016.

116 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Aldo J. G. Zarbin.

Coorientadora: Elisa S. Orth.

1. Química inorgânica. 2. Grafeno. 3. Nanocompósitos. I. Universidade Federal do Paraná.
II. Zarbin, Aldo J. G.. III. Orth, Elisa S. IV. Título.

CDD: 546

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

TERMO DE APROVAÇÃO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA EM DERIVADOS DE GRAFENO VISANDO A
PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS**

por

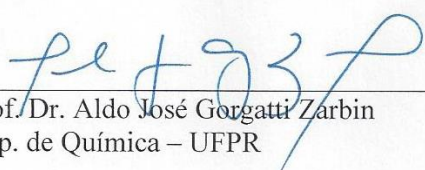
JÉSSICA ELIZA FONSACA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de


Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

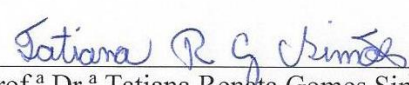
Orientador:



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta
Dep. de Física – UFMG



Prof.ª Dr.ª Tatiana Renata Gomes Simões
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 29 de fevereiro de 2016.

*Aos meus pais Luiz e Terezinha,
meu irmão Heron e ao
meu noivo Sergio, dedico.*

AGRADECIMENTOS

- Aos Prof. Aldo J. G. Zarbin e Profa. Elisa S. Orth agradeço pela orientação, paciência, dedicação e, sobretudo, pela confiança e amizade, que contribuíram imensamente não apenas em meu amadurecimento científico e profissional, mas também no pessoal. Além disso, agradeço por plantarem em mim a sementinha da incitação e deslumbro pela ciência;
- Ao Prof. Dr. Mauricio Terrones e à Dra. Laura Elias pela supervisão enquanto estive na Penn State durante o intercâmbio na iniciação científica, que resultou em grande parte do trabalho apresentado aqui;
- Às professoras Izabel Cristina Riegel Vidotti e Tatiana Renata Gomes Simões, pela participação e contribuições na banca de exame de qualificação;
- Aos professores Marcos A. Pimenta e Tatiana Renata Gomes Simões, que se prontificaram a contribuir com o trabalho participando da banca de defesa da dissertação;
- À Universidade Federal do Paraná e aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, INCT de nanomateriais de carbono, NENNAM (F.Araucária/CNPq) e ao programa Ciência sem Fronteiras, por todo o amparo acadêmico e infra-estrutura;
- À professora Dra. Marcela Mohallem de Oliveira e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas imagens de MET. Em especial, agradeço à professora Marcela pela amizade e discussões científicas valiosas;
- Aos amigos GQMs (e ex-GQMs) Rodrigo, Hiany, Carol, Sal, Mascote, Foz, Laís, Victor, Adir, Nipo, Samantha, Ariane, Hugo, Marllon e Carlão pelas discussões científicas, risadas diárias e pelo companheirismo de sempre, que vai da bancada à mesa do bar. Em especial, Laís, agradeço a amizade, o carinho, a parceria e a grande ajuda doados à mim em diversos momentos dentro e fora do laboratório, principalmente quando o assunto foi compras;
- Aos colegas do LabQAM e do GCC, pela amizade e ótimo ambiente de trabalho, sobretudo, agradeço ao Leandro pela amizade, discussões científicas e ajuda efetiva na parte experimental;
- Às famílias Silva, Fonsaca e Dzioba por acompanhar e celebrar as vitórias comigo;

- Aos amigos dentro e fora do Departamento de Química, que me apoiaram e contribuíram para que este trabalho se concretizasse. À Carol, Fi, Babi, Thami, Thais, Ana, Su e Jéssiquinha, que acompanham minha trajetória desde a infância e tornam minha vida mais leve. Em especial, Carol, agradeço a presença e apoio constantes, e indispensáveis, durante todos esses anos de amizade. Aos queridos amigos Felipe e Cleverson, grandes companheiros desde a graduação;
- Aos inesquecíveis amigos dos EUA: Mônica, Greg, Ju, Robson, Laura, Bernardo, Motta, Raquel, Caitano, Agnieska, Gustavo, Kate, Diego, Diana, Clarissa, Juliana, João, Bonafini, Josh, Anu e Archi por todo o companheirismo e parceria;
- Ao meu irmão, Heron, pelo incentivo e apoio de sempre, e aos meus pais, Luiz e Terezinha, agradeço especialmente toda a confiança depositada sobre minhas escolhas. Além disso, agradeço o companheirismo que, independente da dificuldade ou da conquista da ocasião, sempre nos levou a dividir uma cerveja para celebrar a vida e a família;
- Agradeço especialmente ao meu companheiro Foz (Sergio), que me apresentou ao mundo dos nanomateriais de carbono e me infectou com o amor pela ciência. Mesmo com todas as distâncias já enfrentadas por nós, sempre foi muito presente e, sobretudo, sempre me estimulou a encarar e superar as dificuldades, me dando suporte em absolutamente todos os momentos.

RESUMO

Esse trabalho apresenta a funcionalização de diferentes materiais baseados em grafeno (óxido e nanofita de grafeno - **GO** e **GNR**, respectivamente) pela reação com cisteamina, através de ligações amidas estáveis, disponibilizando grupos tióis livres que podem atuar como sítios catalíticos ou como passivantes de nanopartículas metálicas. Diversos parâmetros de síntese foram variados, e seus efeitos sobre a obtenção dos nanocompósitos foram estudados através de caracterizações com as técnicas de espectroscopia Raman, infravermelho, UV-Vis e de fotoelétrons de raios X, difratometria de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os materiais foram obtidos na forma de pó e filme fino, visando aplicá-los como substrato para intensificação do espalhamento Raman (SERS) e nanocatalisadores em reações de desfosforilação. A primeira etapa do trabalho envolveu a obtenção de nanocompósitos de **GNR** e nanopartículas de prata (**Ag-NPs**), os quais foram obtidos com três precursores diferentes de **GNR** funcionalizados. As **Ag-NPs** obtidas a partir do **GNR** tiolado (**GONRSH**) apresentaram, inesperadamente, geometrias cúbicas, cujo crescimento e organização foram elucidados mecanisticamente, com o **GONRSH** agindo como um template para o crescimento de **Ag-NPs** nas suas faces. Esse nanocompósito apresentou desempenho promissor como substrato SERS na detecção do 4-aminotiofenol (**4-ATP**), com fator de intensificação (EF) da ordem de 10^4 . A segunda etapa deste trabalho envolveu a obtenção de filmes finos de **GO** tiolado através do método interfacial, com diferentes graus de funcionalização. Esses materiais foram avaliados como nanocatalisadores na degradação de organofosforados, *i.e.*, na sua detoxificação, que poderiam atuar futuramente como sensores. Destaca-se a atividade elevada ($k_{\text{GOSH1}}/k_{\text{H2O}} = 10^6$) com o pesticida **Paraoxon**, altamente tóxico. Esses filmes de nanocatalisadores foram reciclados consecutivamente sem perder a atividade, com a vantagem da fácil lavagem e manuseio. Além disso, obteve-se o filme do nanocompósito de **GO** tiolado com **Ag-NPs**, que apresentou resultados promissores quando aplicado como substrato SERS na detecção de **4-ATP** (EF = 10^3).

Palavras-chave: Grafeno. Funcionalização. Nanocompósitos.

ABSTRACT

This work presents the functionalization of different graphene-like materials (oxide and graphene nanoribbon - **GO** and **GNR**, respectively), carried out by anchoring cysteamine through stable amide bonds, providing thiol groups that may act as catalytic sites or metallic nanoparticles passivation. Many parameters were varied and the effects on the resulting nanocomposites were studied with UV-Vis, infrared and Raman spectroscopy, X-ray diffraction, photoelectron spectroscopy X-ray, thermogravimetric analysis, scanning and transmission electron microscopy. Materials were obtained as solid and thin film, pursuing applications such as surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate and nanocatalysts in dephosphorylation reactions. The first part of this work involved the synthesis of **GNR** and silver nanoparticles (**Ag-NPs**), obtained with three different precursors of functionalized **GNR**. The **Ag-NPs** obtained from thiolated **GNR** (**GONRSH**) surprisingly presented cubic geometries, with **GONRSH** acting as a cubic template for the **Ag-NPs** growth on its faces, whose growth and organization were mechanistically elucidated. Furthermore, this nanocomposite presented a promising performance as SERS substrate in the detection of 4-aminotiphenol (**4-ATP**), presenting an enhancement factor (EF) of 10^4 . Another target of this work was obtaining thiolated **GO** thin films through the interfacial method, with different functionalization degrees. These materials were evaluated as nanocatalysts in the degradation of organophosphorus compounds, *i. e.*, in their detoxification, promising sensors. Specially, we highlight the high activity ($k_{\text{GOSH1}}/k_{\text{H2O}} = 10^6$) with the highly toxic **Paraoxon**. Besides being of easy cleaning and handling, these thin films of nanocatalysts maintained its activity after being consecutively recycled. Moreover, a nanocomposite of thiolated **GO** and **Ag-NPs** was obtained, showing promising results when applied as SERS substrate in the detection of **4-ATP** (EF = 10^3).

Keywords: Graphene. Functionalization. Nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. Representação esquemática das estruturas dos alótropos de carbono: (A) diamante, (B) grafite, (C) grafeno, (D) fulereno e (E) NTC.	19
FIGURA 2. (A) Estrutura do grafeno apresentando seus átomos de carbono de hibridização sp^2 , que formam as ligações σ , juntamente com os orbitais p_z que formam as ligações π , e (B) estrutura de bandas do grafeno. Adaptado ^[12, 13]	20
FIGURA 3. Esquema geral da reação de esfoliação química do grafite <i>bulk</i> para a obtenção de rGO	21
FIGURA 4. Grafeno com defeito Stone-Wales (A-B) e com átomo faltante (C-D), respectivamente, representadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão e teoria do funcional de densidade. Adaptado ^[32]	22
FIGURA 5. (A) Modelo de borda de uma GNR com junção de bordas do tipo <i>armchair-zigzag</i> , (B) imagens de MET em alta resolução (HRTEM) apresentando GNR de bordas <i>armchair</i> e (C) imagens HRTEM de GNR com bordas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . Adaptado ^[40]	23
FIGURA 6. Imagens de MEV das fitas de grafite preparadas: (A-C) à 700°C e (D) à 550°C. Adaptado ^[45]	24
FIGURA 7. (A) Rompimento das paredes dos NTCs, (B) Imagens de MET das GNRs obtidas com a oxidação dos NTCs. Adaptado ^[17]	25
FIGURA 8. Ilustração da relação superfície/volume de partículas. Adaptado ^[59]	27
FIGURA 9. Exemplos de mecanismos de estabilização de NPs : (A) estabilização por camada passivadora, (B) estabilização por cargas e (C) estabilização eletroestérica.	28
FIGURA 10. Ilustração do processo de nucleação e crescimento de NPs coloidais representada por precursores de Ag^+ em que C_{max}^{nu} , C_{min}^{nu} e C_S correspondem à concentração máxima de nucleação, concentração mínima de nucleação e concentração de saturação, respectivamente. Adaptado ^[66]	29
FIGURA 11. Representação esquemática das reações envolvidas na funcionalização do GO	34
FIGURA 12. Representação esquemática do mecanismo proposto para formação dos nanocompósitos rGOSHAg e rGOSHSHAg . Adaptado ^[101]	35

FIGURA 13. Fórmula estrutural do 4-ATP .	37
FIGURA 14. Esquema resumindo o procedimento realizado e os resultados obtidos com a reação de desfosforilação do DEDNPP a partir do nanocatalisador de GOSH .	38
FIGURA 15. (A) Mono, di e triéster de fosfato onde os grupamentos R_x representam cadeias carbônicas e (B) estrutura de alguns dos principais organofosforados tóxicos.	39
FIGURA 16. Esquema do aparato de síntese de GNR pelo método CVD <i>spray</i> -pirólise.	43
FIGURA 17. Representação das sínteses dos nanocompósitos com derivados de GNR .	45
FIGURA 18. Representação esquemática da síntese do filme GOSH1 .	47
FIGURA 19. Representação esquemática da síntese do filme GOSH2 e fotografia do sistema utilizado para obtenção do filme e realização dos estudos cinéticos.	47
FIGURA 20. Espectros XPS (A) GNR , GONR e GONRSH para as energias de ligação do C1s e (B-D) da amostra GONRSH , N1s, S2p e O1s, respectivamente, com os melhores ajustes plotados.	53
FIGURA 21. Curvas termogravimétricas das amostras GNR , GONR e GONRSH e seus respectivos nanocompósitos: rGNRAg , rGONRAg e rGONRSHAg .	54
FIGURA 22. (A) Difrátogramas de raios X e (B) espectros Raman ($\lambda = 514,5$ nm) obtidos das amostras (a) GNR , (b) rGNRAg , (c) GONR , (d) rGONRAg , (e) GONRSH e (f) rGONRSHAg .	57
FIGURA 23. Imagens de MEV (esquerda) e MET (direita) das amostras GNR , GONR e GONRSH .	58
FIGURA 24. Imagens de MEV do GONRSH obtidas com a inclinação do substrato.	59
FIGURA 25. Representação esquemática dos processos de oxidação e funcionalização das nanofitas.	60
FIGURA 26. Imagens de MEV (esquerda) e MET (direita) das amostras: rGNRAg e rGONRAg .	61
FIGURA 27. (A-D) Imagens de MEV da amostra rGONRSHAg com diferentes ampliações.	62

FIGURA 28. Imagens de MEV do rGONRSHAg obtidas com a inclinação do substrato.....	63
FIGURA 29. (A) Imagem MEV, (B) mapeamento elementar e (C) espectro correspondente apresentado com o (D-E) perfil de linha para a amostra rGONRSHAg90	64
FIGURA 30. Imagens de MEV do rGONRSHAg90W	65
FIGURA 31. Representação esquemática da interação entre os grupos tióis e íons Ag^+	66
FIGURA 32. Imagens de MEV das amostras obtidas com o estudo da variação do tempo de reação: (A) rGONRSHAg5 , (B) rGONRSHAg20 , (C) rGONRSHAg60 e (D) rGONRSHAg90	67
FIGURA 33. Representação esquemática do mecanismo de formação do rGONRSHAg	68
FIGURA 34. Imagens de MET para rGONRSHAg90 : à esquerda, campo claro e à direita, campo escuro.	69
FIGURA 35. (A) Espectros Raman ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) das amostras de rGONRSHAg com diferentes tempos de reação e (B) espectros SERS do 4-ATP (1 mM) adsorvido nos substratos mencionados.	70
FIGURA 36. Espectros FTIR ($700 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$) das amostras e dos reagentes utilizados na síntese.	73
FIGURA 37. (A) Espectros Raman ($500 \text{ a } 3500 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) e (B) difratogramas de raios X (modo ângulo rasante) dos filmes de GO e GOSH1	74
FIGURA 38. Imagens de MEV e fotografia dos filmes obtidos.	75
FIGURA 39. Imagens de MEV dos nanocompósitos rGOSH1Ag : (A) $t_1 = 3 \text{ h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-6} \text{ M}$, (B) $t_1 = 6 \text{ h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-6} \text{ M}$, (C) $t_1 = 6 \text{ h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-5} \text{ M}$ e (D) $t_1 = 6 \text{ h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-4} \text{ M}$	77
FIGURA 40. (A-B) Imagens MEV e (C) espectro EDS da amostra rGOSH1Ag_c . ..	78
FIGURA 41. Espectros Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) das amostras GO , GOSH1 e rGOSH1Ag_c	79
FIGURA 42. (A) Espectros UV-Vis e (B) FTIR dos filmes de GO , GOSH2a e GOSH2b	80

FIGURA 43. (A) Espectros UV-Vis do GOSH2c em diferentes tempos de reação e (B) perfil obtido a partir da razão das absorbâncias $\lambda_{300}/\lambda_{230}$ <i>versus</i> tempo.	81
FIGURA 44. Estruturas do ácido benzóico e benzaldeído juntamente com os λ_{\max} das bandas referentes à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C–C do anel benzênico e relação entre energia (ϵ), comprimento de onda (λ) e eletronegatividade (δ).	82
FIGURA 45. Espectros UV-vis do filme de GO antes e após reação (A) em água e (B) na presença de EDC e NHS.	83
FIGURA 46. FTIR dos filmes de GO , GOSH2b e GOSH2c	84
FIGURA 47. (A) Difrátogramas de raios X e (B) espectros Raman ($\lambda = 632,8$ nm) dos filmes de GO e GOSH2c	85
FIGURA 48. Imagens de MEV do filme GOSH2c e fotografia dos filmes obtidos.	86
FIGURA 49. (A) Reação de desfosforilação do DEDNPP com o nanocatalisador GOSH1 em pH 8,5 e 25°C e (B) fotografias da reação antes e após a catálise.	87
FIGURA 50. (A) Espectros UV-Vis da solução em diferentes tempos de reação e (B) perfil cinético em 400 nm, a linha vermelha se refere ao fit de pseudo-primeira ordem.	88
FIGURA 51. Caracterização do filme GOSH1 antes e após cinética. Espectros (A) FTIR e (B) Raman ($\lambda = 632,8$ nm).	88
FIGURA 52. Imagens de MEV do filme GOSH1 antes e após o uso como nanocatalisador.	89
FIGURA 53. Mecanismo proposto para a reação do GOSH1 com o DEDNPP . Adaptado ^[134]	90
FIGURA 54. Reação de desfosforilação do Paraoxon com o nanocatalisador GOSH1 em pH 8,5 e 25°C.	91
FIGURA 55. (A) Espectros UV-Vis em diferentes tempos de reação, (B) perfil cinético em 400 nm, a linha vermelha se refere ao fit de pseudo-primeira ordem.	91
FIGURA 56. Reação do GOSH2 com DEDNPP em pH 8,5 e 25°C: (A) Espectros UV-Vis em diferentes tempos de reação, (B) perfil cinético em 400 nm, a linha vermelha se refere ao fit de pseudo-primeira ordem.	92
FIGURA 57. Espectros SERS do 4-ATP (1×10^{-3} mol L ⁻¹) adsorvido nos substratos mencionados e em vidro, $\lambda = 632,8$ nm.	95

FIGURA 58. Resumo das conclusões dos resultados apresentados para a síntese de **GNR** e **GO** funcionalizado, seus respectivos nanocompósitos e aplicações. 98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Tempos de síntese para obtenção dos filmes GOSH2	48
TABELA 2. Variação nas condições reacionais para obtenção dos filmes de rGOSH1Ag	48
TABELA 3. Atribuições dos picos dos espectros XPS na região C1s para GNR , GONR e GONRSH . ^[160, 162, 165, 166]	54
TABELA 4. Informações mais relevantes obtidas das análises de TGA.	56
TABELA 5. Atribuições das bandas do 4-ATP observadas nos espectros Raman apresentados. ^[186-190]	71
TABELA 6. Incrementos catalíticos obtidos nas reações de desfosforilação com os filmes desse trabalho e outros agentes detoxificantes reportados.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Cisteamina
CVD	Deposição química de vapor
DEDNPP	Dietil 2,4-dinitrofenil fosfato
DRX	Difratometria de raios X
EDC	N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida
EDS	Energia dispersiva de raios X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
GNR	Nanofita de grafeno
GO	Óxido de grafeno
GONR	Nanofita de grafeno oxidada
GONRSH	Nanofita de grafeno oxidada e funcionalizada com cisteamina
GOSH	Óxido de grafeno funcionalizado com cisteamina
GOSH1	Filme de óxido de grafeno funcionalizado com a cisteamina obtido pela rota 1 (<i>vide</i> item 3.2.6)
GOSH2	Filme de óxido de grafeno funcionalizado com a cisteamina obtido pela rota 2 (<i>vide</i> item 3.2.6)
GOSH1a	Fase aquosa da reação realizada para obtenção do filme GOSH1
GOSH2a	Filme de GOSH2 obtido com t1 (<i>vide</i> TABELA 1)
GOSH2b	Filme de GOSH2 obtido com t2 (<i>vide</i> TABELA 1)
GOSH2c	Filme de GOSH2 obtido com t3 (<i>vide</i> TABELA 1)
Gr-O	Óxido de grafite
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NHS	N-hidroxisuccimida
NPs	Nanopartículas
NTC	Nanotubo de carbono
rGNRAg	Nanocompósito de GNR e Ag-NPs
rGO	Óxido de grafeno reduzido
rGONRAg	Nanocompósito de GONR e Ag-NPs

rGONRSHAg	Nanocompósito de GONRSH e Ag-NPs
rGONRSHAg20	Nanocompósito de GONRSH e Ag-NPs, $t_{\text{reação}} = 20 \text{ min}$
rGONRSHAg5	Nanocompósito de GONRSH e Ag-NPs, $t_{\text{reação}} = 5 \text{ min}$
rGONRSHAg60	Nanocompósito de GONRSH e Ag-NPs, $t_{\text{reação}} = 60 \text{ min}$
rGONRSHAg90	Nanocompósito de GONRSH e Ag-NPs, $t_{\text{reação}} = 90 \text{ min}$
rGONRSHAg90W	Nanocompósito de GONRSH e Ag-NPs lavado, $t_{\text{reação}} = 90 \text{ min}$
rGOSH1Ag	Nanocompósito na forma de filme fino de GOSH1 e Ag-NPs
rGOSHAg_a	Filme de rGOSH1Ag, $t_1 = 3 \text{ h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-6} \text{ M}$
rGOSHAg_b	Filme de rGOSH1Ag, $t_1 = 6 \text{ h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-6} \text{ M}$
rGOSHAg_c	Filme de rGOSH1Ag, $t_1 = 6 \text{ h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-5} \text{ M}$
rGOSHAg_d	Filme de rGOSH1Ag, $t_1 = 6 \text{ h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-4} \text{ M}$
SERS	Espalhamento Raman por meio de superfície
TGA	Análise termogravimétrica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

SUMÁRIO

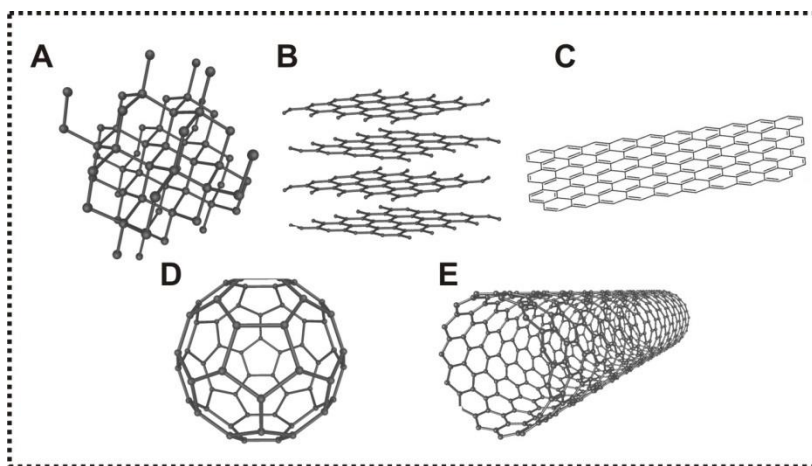
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 GRAFENO	19
1.2 NANOFITAS DE GRAFENO.....	23
1.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	26
1.3.1 Relação superfície/volume	26
1.3.2 Controle de tamanho.....	27
1.3.3 Controle de forma.....	28
1.3.4 Preparação de nanopartículas	28
1.4 NANOCOMPÓSITOS DE DERIVADOS DE GRAFENO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	30
1.4.1 Interação não-covalente.....	31
1.4.2 Interação covalente	33
1.5 APLICAÇÕES DE MATERIAIS BASEADOS EM GRAFENO	35
1.5.1 Efeito SERS	36
1.5.2 Catálise	37
2 OBJETIVOS.....	42
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 REAGENTES.....	43
3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS	43
3.2.1 Síntese das nanofitas de grafeno.....	43
3.2.2 Oxidação das nanofitas de grafeno.....	44
3.2.3 Funcionalização do GONR com cisteamina.....	44
3.2.4 Nanocompósitos dos derivados de GNR com Ag-NPs	44
3.2.5 Preparação do óxido de grafeno	45

3.2.6 Filmes finos de GOSH.....	46
3.2.7 Nanocompósito GOSH1 com Ag-NPs.....	48
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	49
3.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS	50
3.4.1 Estudo catalítico dos nanocatalisadores em reações de desfosforilação..	50
3.4.2 Medidas de efeito SERS	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 NANOCOMPÓSITOS ENTRE GNR E Ag-NPs	52
4.1.1 Caracterização dos materiais.....	52
4.1.2 Estudo mecanístico da formação do nanocompósito cúbico rGONRSHAg	63
4.1.3 Efeito SERS	69
4.2 FILMES DE GO FUNCIONALIZADO.....	72
4.2.1 Caracterização do filme obtido pela funcionalização durante reação interfacial (rota 1 – GOSH1).....	72
4.2.2 Caracterização do filme rGOSH1Ag.....	76
4.2.3 Caracterização do filme obtido pela funcionalização direta após obtenção do filme interfacial (GOSH2 - rota 2)	79
4.3 APLICAÇÃO DOS FILMES.....	87
4.3.1 Catálise	87
4.3.2 Substrato para SERS	94
5 CONCLUSÃO	97
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1 INTRODUÇÃO

O carbono só foi reconhecido como elemento químico após 1789, quando Antoine Lavoisier publicou '*Traité Élémentaire de Chimie*' (Tratado Elementar de Química), considerado o primeiro livro texto de química, e que listou o carbono como uma 'substância não decomposta', definindo-o como elemento químico.^[1] Desde então, o carbono ficou conhecido como símbolo químico da vida. Devido à sua hibridização variável (sp , sp^2 e sp^3), o carbono pode dar origem às mais diversas estruturas (diamante, grafite, negro de fumo). Em 1985, o descobrimento do fulereno^[2] marcou o início da era dos nanocarbonos, marcada também pelo nanotubo de carbono (NTC), descoberto em 1991 por S. Iijima^[3] e, mais recentemente, pelo grafeno, isolado em 2004 por A. Geim e K. Novoselov.^[4] A **FIGURA 1** apresenta os alótropos de carbono citados.

FIGURA 1. Representação esquemática das estruturas dos alótropos de carbono: (A) diamante, (B) grafite, (C) grafeno, (D) fulereno e (E) NTC.



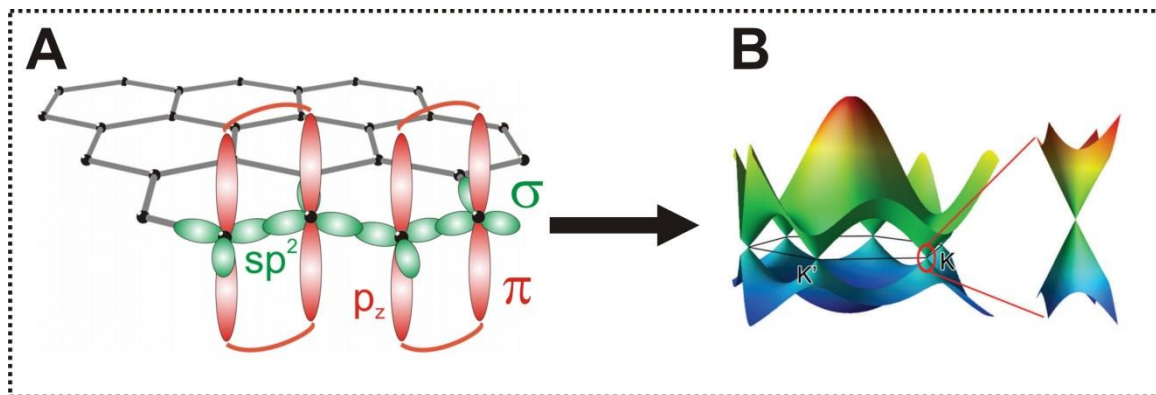
Dentre os alótropos mencionados anteriormente, o grafite, fulereno e NTC têm como característica comum o mesmo arranjo base: folhas de grafeno.^[5]

1.1 GRAFENO

A estrutura do grafeno é composta por uma folha de espessura atômica e formada por um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 , podendo ser representada por anéis hexagonais ligados entre si por meio de

ligações σ com os demais átomos de carbono. Esse tipo de hibridização resulta em uma ligação π deslocalizada, responsável por peculiar condutividade elétrica^[6], considerada balística. O grafeno se destaca também por exibir elevada: (i) estabilidade térmica (450-600°C em ar); (ii) área superficial (100-1000 m² g⁻¹),^[7] e (iii) transmitância ótica (aproximadamente 97%).^[8] Do ponto de vista eletrônico, as propriedades do grafeno se destacam frente aos demais materiais devido, particularmente, à interação dos diversos orbitais p_z (**FIGURA 2A**) confinados na estrutura bidimensional da folha de grafeno, que fornece uma estrutura de bandas única, na qual a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) se tocam (**FIGURA 2B**).^[9] Como consequência, o grafeno é considerado um semicondutor de *bandgap* zero, onde não há barreira energética para os elétrons da BV migrarem para a BC.^[10] Desta forma, esse material é sensível a fatores externos como gases, pressão, luz, entre outros.^[11]

FIGURA 2. (A) Estrutura do grafeno apresentando seus átomos de carbono de hibridização sp^2 , que formam as ligações σ , juntamente com os orbitais p_z que formam as ligações π , e (B) estrutura de bandas do grafeno. Adaptado^[12, 13]

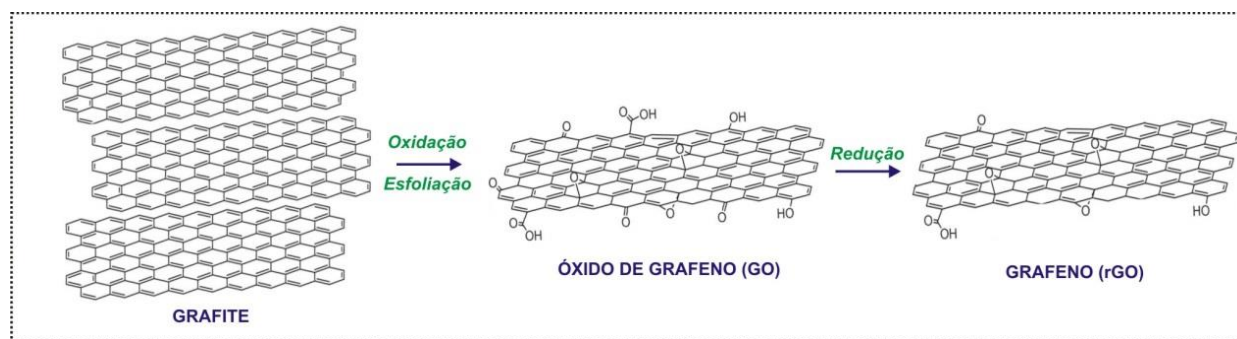


A descoberta do grafeno na forma isolada foi resultado de sucessivas etapas de *peeling* de um pedaço de grafite.^[4] Desde então, já existem vários processos pelos quais são possíveis obtê-lo e dependendo da rota, as características do material obtido podem variar significativamente com relação, por exemplo, à quantidade de defeitos, à processabilidade do material final e ao tamanho de folha. Dentre os diferentes métodos de preparação de grafeno, destacam-se: crescimento epitaxial em carbetos metálicos – em especial SiC – por sublimação,^[14] deposição química a vapor (CVD) sobre superfícies metálicas,^[15] *spray*-pirólise,^[16] “*unzipping*”

de NTC (rompimento das paredes dos NTCs através de ataques químicos),^[17] esfoliação mecânica do grafite em fase líquida,^[18] esfoliação mecanoquímica do grafite,^[19] síntese química em interface líquido-líquido^[20] e esfoliação do óxido de grafite (**Gr-O**) seguida da redução.^[21, 22]

A maioria das metodologias citadas anteriormente produzem grafeno de alta qualidade, isto é, sem defeitos estruturais. Entretanto, a quantidade de material obtido é muito baixa, tornando essas rotas inviáveis para síntese em grande escala. Com base nisso, um método que vem se destacando na obtenção de grafeno é a partir da esfoliação do grafite *bulk*, através do método Hummers modificado,^[21] representado na **FIGURA 3**.

FIGURA 3. Esquema geral da reação de esfoliação química do grafite *bulk* para a obtenção de **rGO**.



O método de Hummers modificado consiste basicamente em três etapas de síntese:

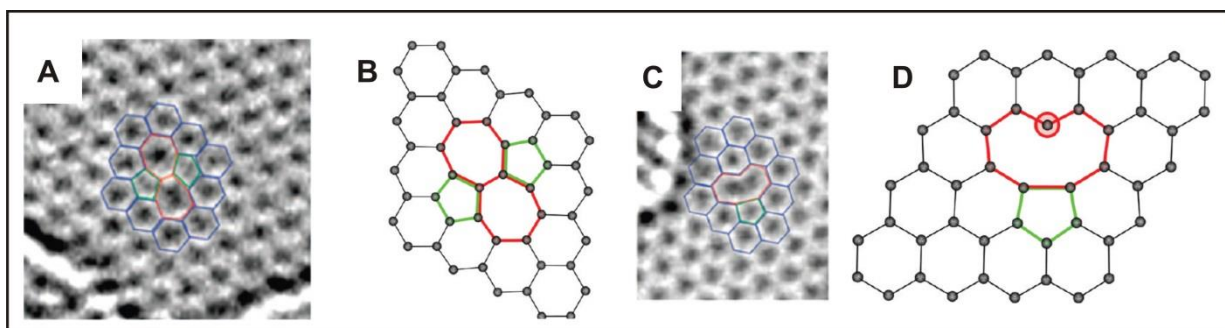
(i) oxidação do grafite: se baseia no método clássico desenvolvido por Hummers e colaboradores^[22], no qual a oxidação do grafite, que ocorre através de métodos químicos e/ou térmicos, resulta no óxido de grafite (**Gr-O**). Nesse processo ocorre a geração do agente oxidante Mn_2O_7 através da reação entre H_2SO_4 e $KMnO_4$,^[23] que resulta na produção de grupos epóxido e hidroxila ao plano basal, e grupos carbonilas e carboxilas às bordas do material. A inserção desses grupos funcionais é essencial para a próxima etapa de síntese, que envolve a esfoliação líquida do **Gr-O**.^[24]

(ii) dispersão do óxido de grafite: o **Gr-O** obtido é comumente disperso através do uso de técnicas sonoquímicas, resultando na separação de suas folhas bidimensionais, dando origem ao óxido de grafeno (**GO**). Tipicamente, o **GO**

apresenta um átomo de oxigênio para cada dois átomos de carbono e,^[25] decorrente disso, é facilmente disperso em água e outros solventes;

(iii) redução do GO: envolve a redução dos grupos funcionais oxigenados formados durante a primeira etapa, através de métodos químicos ou térmicos utilizando agentes redutores como NaBH_4 ,^[26] N_2H_4 ,^[27] tratamentos etanólicos supercríticos^[28] e metais,^[29] obtendo-se grafeno, ou especificamente neste caso, o óxido de grafeno reduzido, **rGO**. O **rGO** possui uma razão C/O próximo de 12 e é conhecido pela elevada quantidade de defeitos em sua estrutura gráfica, comparado ao grafeno. Esses defeitos consistem basicamente de estruturas do tipo Stone Wales,^[30] que envolvem o rearranjo da rede do grafeno de modo a formar anéis não hexagonais, por exemplo, quatro hexágonos são substituídos por dois pentágonos e dois heptágonos (**FIGURA 4A-B**). Defeitos envolvendo a falta de um ou mais átomos na estrutura do material também podem ocorrer para o **rGO**, levando à presença de anéis de cinco e nove membros (**FIGURA 4C-D**).^[31]

FIGURA 4. Grafeno com defeito Stone-Wales (A-B) e com átomo faltante (C-D), respectivamente, representadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão e teoria do funcional de densidade. Adaptado^[32]



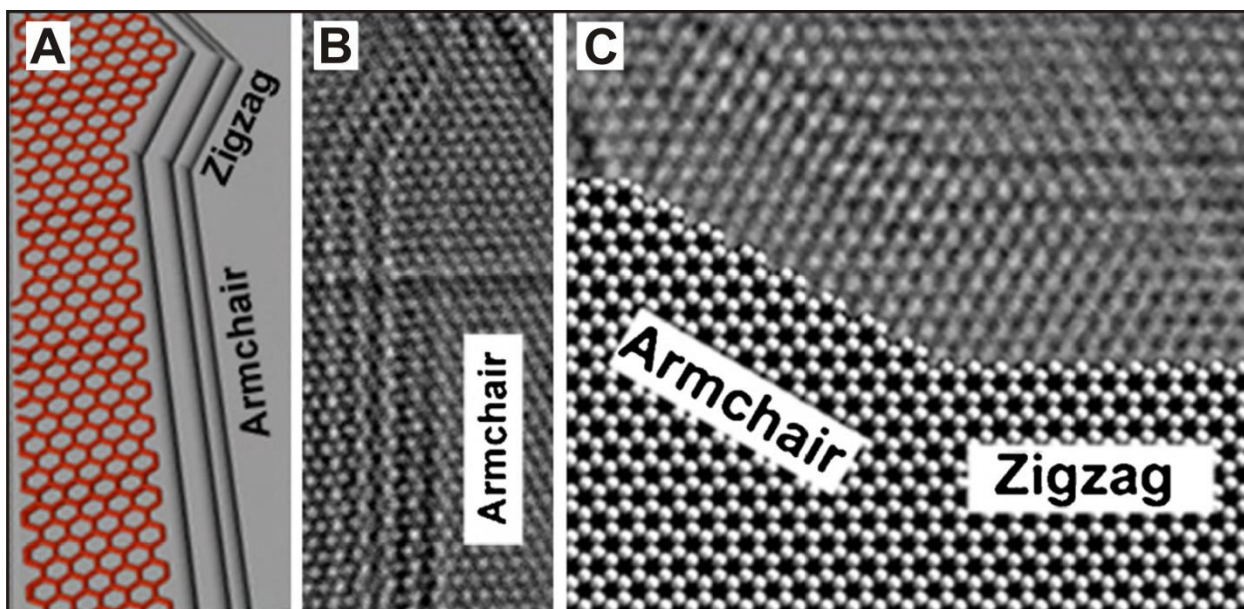
Mesmo apresentando propriedades extraordinárias e ser, de fato, um candidato promissor para aplicações em eletrônica,^[33] sensores,^[34] catálise,^[35] e armazenamento/conversão de energia,^[36] a implementação do grafeno nessas áreas possui ainda algumas barreiras a serem vencidas, tais como: (i) encontrar uma maneira eficiente de produzir grafeno concomitantemente em grandes quantidades (escala industrial) e de alta qualidade^[37] e (ii) desenvolver sínteses onde se possa controlar o tamanho, forma e borda do material, fatores com influência direta nas propriedades eletrônicas do mesmo.^[38] Um material interessante, diretamente

derivado do grafeno, é a nanofita de grafeno (**GNR**, do inglês *graphene nanoribbon*),^[16] que tem ganhado atenção por trazer a possibilidade de resolver algumas dessas problemáticas.

1.2 NANOFITAS DE GRAFENO

As **GNRs** são compostas por uma ou poucas camadas de grafeno longas, finas e de alta razão de aspecto, que podem exibir comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da largura e da estrutura de suas bordas, conhecidas como *zigzag* e *armchair*, definidas pela orientação dos hexágonos em relação ao comprimento da fita.^[39] A **FIGURA 5** apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) desses materiais.

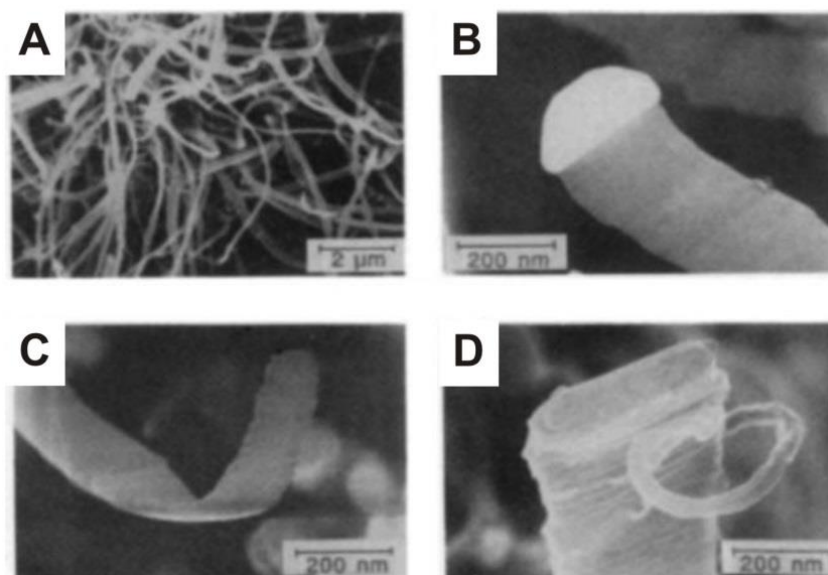
FIGURA 5. (A) Modelo de borda de uma **GNR** com junção de bordas do tipo *armchair-zigzag*, (B) imagens de MET em alta resolução (HRTEM) apresentando **GNR** de bordas *armchair* e (C) imagens HRTEM de GNR com bordas *armchair* e *zigzag*. Adaptado^[40]



Em particular, bordas *zigzag* indicam um caráter metálico para a nanofita, enquanto que *armchair* dão origem tanto ao transporte semicondutor quanto ao metálico.^[16] As **GNRs** possuem *bandgap* inversamente proporcional à sua largura e, quando possuem larguras inferiores à 10 nm, podem ser consideradas semicondutores independente dos seus padrões de borda.^[41]

Várias abordagens já foram desenvolvidas para produzir **GNR**, incluindo CVD sobre nanofios metálicos,^[42] expansão térmica abrupta de nitrogênio encapsulado em NTCs,^[43] litografia por feixe de elétrons^[44] e *unzipping* de NTC.^[17] As **GNRs** foram sintetizadas pela primeira vez em 1990, como fitas de grafite, através do processo de CVD, catalisado por $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em fluxo de CO/H_2 com temperaturas entre 400 e 700°C.^[45] Como apresentado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da **FIGURA 6**, os materiais obtidos com 10 μm de comprimento, largas entre 0,1-0,7 μm e espessuras de 10 a 200 nm, que apresentaram partículas de catalisador localizadas nos extremos das mesmas.

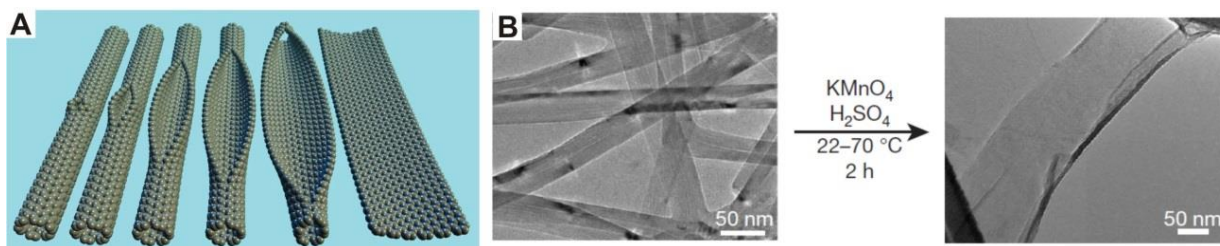
FIGURA 6. Imagens de MEV das fitas de grafite preparadas: (A-C) à 700°C e (D) à 550°C. Adaptado^[45]



Um método de CVD alternativo, chamado CVD *spray*-pirólise, foi recentemente reportado por Campos-Delgado e colaboradores,^[16] sendo reconhecido como uma técnica análoga à esfoliação do grafite *bulk* para a produção do **rGO**. Essa técnica se baseia em gotículas de tamanho micrométrico produzidas por um gerador de ultrassom contendo uma mistura de ferroceno, etanol e tiofeno, que são conduzidas por um fluxo de gás (Ar) até um forno operando à 950°C.^[16] O sólido resultante (**GNR**) é depositado em uma região específica de um tubo de quartzo.^[16] A grande vantagem dessa metodologia de síntese é a produção do material em grandes quantidades em um tempo relativamente curto.^[46]

Apesar do pioneirismo do CVD para a produção de **GNR**, o *unzipping* de NTCs é uma das técnicas mais utilizadas para a obtenção deste material, consistindo basicamente da forte oxidação das paredes dos nanotubos, a qual acarreta no rompimento das paredes dos mesmos. A **FIGURA 7** apresenta ilustração do rompimento das paredes, bem como imagens de MET do material antes e após o processo.

FIGURA 7. (A) Rompimento das paredes dos NTCs, (B) Imagens de MET das **GNRs** obtidas com a oxidação dos NTCs. Adaptado^[17]



O *unzipping* de NTCs *multi-wall* (múltiplas camadas de grafeno concêntricas) foi relatado em 2009 por Kosynkin e colaboradores,^[41] formando nanofitas de até 4 μm de comprimento, larguras de 100-500 nm e espessura de 1-30 camadas de grafeno (**FIGURA 7B**).^[41] Mais recentemente, Cataldo e colaboradores relataram também o *unzipping* de NTCs *single-wall* (uma camada de grafeno).^[47]

Combinar estes diferentes tipos de grafeno com outros materiais, obtendo-se materiais com propriedades sinérgicas, pode ampliar ainda mais sua gama de aplicações. Dentro disto, podemos citar as nanopartículas (**NPs**) metálicas, que possuem propriedades únicas que as destacam frente a outros materiais. Sendo assim, estruturas híbridas resultantes de grafeno-**NPs** são particularmente promissoras por exibirem as propriedades individuais das **NPs**, não disponíveis em materiais na forma *bulk*, aliadas às propriedades excelentes do grafeno.

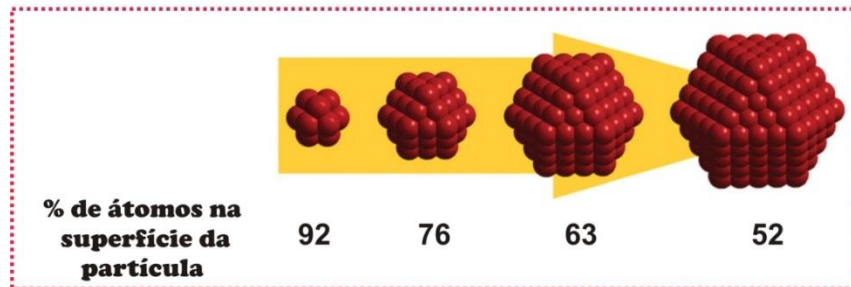
1.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As **NPs** metálicas têm despertado grande interesse da ciência por possuírem propriedades catalíticas, magnéticas, eletrônicas e ópticas únicas que as tornam potenciais para uso nas mais diversas aplicações: biomedicina,^[48] catálise,^[49] células a combustível,^[50] agricultura^[51] e células solares.^[52] O uso de **NPs** remonta aproximadamente do século 4 d.C. quando, sem conhecimento científico algum, **Au-NPs** foram utilizadas para recobrir de vermelho a famosa taça Lycurgus.^[53] O primeiro a investigar a formação do ouro coloidal foi Michael Faraday, no meio do século XIX, quando demonstrou que o tamanho de partículas coloidais de Au influenciava diretamente na cor das mesmas.^[54] Hoje sabemos que as propriedades das **NPs** são, entre diversos fatores, dependentes principalmente do seu tamanho,^[55] em decorrência de efeitos como o da relação superfície/volume:

1.3.1 Relação superfície/volume

A relação superfície/volume das **NPs** aumenta com a redução do tamanho das mesmas (**FIGURA 8**), resultando em uma maior proporção de átomos na sua superfície quando comparada às camadas mais internas.^[56] Em decorrência da alta razão superfície/volume, algumas **NPs** apresentam propriedades óticas diferenciadas, caracterizadas por uma ressonância chamada *plasmon* de superfície. Esse efeito é reflexo de uma oscilação coletiva de elétrons de superfície^[57] que acarreta em uma forte absorção na região do visível (para Au, Ag e Cu), o que tornou a espectroscopia UV-Vis uma das técnicas mais utilizadas para sua caracterização. A energia da banda *plasmon* é fortemente influenciada pelo tamanho, forma e meio em que as **NPs** se encontram.^[58] Assim, desvios da geometria esférica afetam fortemente suas propriedades óticas, por exemplo: nanobastões possuem duas bandas em seu espectro de absorção, referentes às ressonâncias longitudinal e transversal presentes.^[57]

FIGURA 8. Ilustração da relação superfície/volume de partículas. Adaptado^[59]

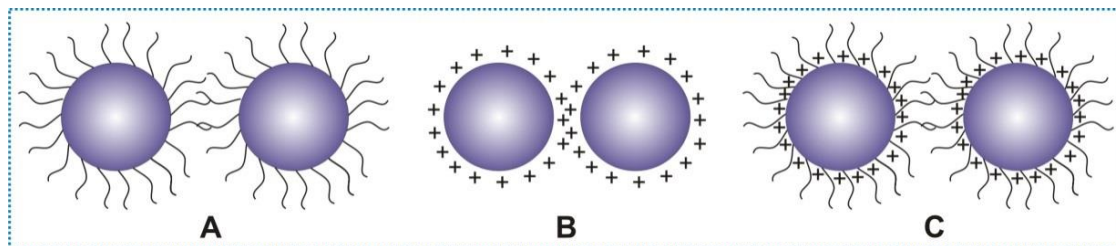


Os átomos na superfície das **NPs** apresentam elevada energia superficial em decorrência da presença de um menor número de átomos vizinhos coordenados. Devido a esta instabilidade, as **NPs** tendem a se estabilizar através da sorção de moléculas de suas proximidades e/ou da coagulação ou aglomeração, a fim de reduzir sua energia superficial. Sendo assim, sabendo-se que parâmetros como tamanho, forma e estrutura influenciam fortemente as propriedades desses nanomateriais, é de grande interesse controlar tais fatores, evitando agregação.^[60] Desta forma, o preparo de **NPs** estáveis, sem que haja perda de suas propriedades, têm se tornado objeto de estudo de muitos cientistas.

1.3.2 Controle de tamanho

Basicamente, três métodos são utilizados para evitar a aglomeração das **NPs** (**FIGURA 9**): (i) efeito estérico, em que cadeias moleculares grandes ligadas à superfície das **NPs** limitam sua aproximação (camada passivadora). Os agentes passivantes são geralmente polímeros, surfactantes ou moléculas orgânicas que contenham grupos terminais como -SH, -CN, -NH₂; (ii) repulsão eletrostática, no qual forças eletrostáticas repulsivas superam as forças atrativas de Van der Waals entre as partículas, podendo ocorrer, por exemplo, pela ionização dos átomos da superfície ou troca iônica entre a superfície e solução e; (iii) passivação eletroestérica, pela combinação dos métodos eletrostático e estérico, geralmente alcançada pela combinação de polímeros e surfactantes.^[61]

FIGURA 9. Exemplos de mecanismos de estabilização de **NPs**: (A) estabilização por camada passivadora, (B) estabilização por cargas e (C) estabilização eletroestérica.



1.3.3 Controle de forma

Apesar da literatura reportar diversas metodologias de preparação de **NPs** monodispersas com estrutura e composição controladas,^[60] produzir partículas anisotrópicas ainda é considerado desafiador. Do ponto de vista termodinâmico, em se tratando de **NPs** livres, sempre haverá a minimização da energia de superfície através da formação de **NPs** quase-esféricas (morfologia de menor área superficial). Do ponto de vista cinético, a incorporação dos átomos à **NP** em formação, ou seja, nas suas diferentes facetas cristalinas, é determinada pelas taxas de crescimento nas diferentes direções. A forma final da partícula é dependente das facetas de crescimento mais lento, que pode ocorrer, por exemplo, como consequência da incorporação de um ligante que, ao interagir diferentemente com os planos cristalinos da **NP**, leva à estabilização preferencial de uma faceta.^[62] Por exemplo, Sun e colaboradores relataram a ligação preferencial de moléculas surfactantes em diferentes facetas de metais como Ag e Au, resultando no crescimento de nanobastões e nanofios de seção pentagonal.^[63] Por fim, podemos citar a influência dos defeitos cristalográficos sobre o crescimento dessas estruturas. As regiões defeituosas consistem de sítios de maior coordenação favoráveis à incorporação de novos átomos, o que favorece o crescimento anisotrópico desses metais.^[64]

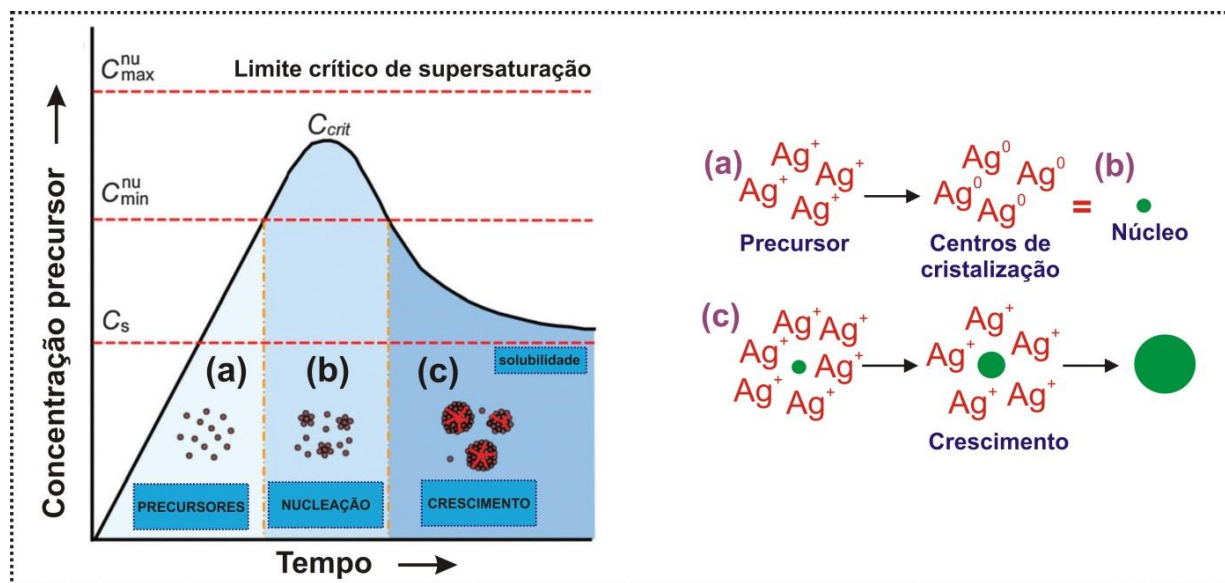
1.3.4 Preparação de nanopartículas

Nanomateriais podem ser sintetizados por diversos métodos, comumente divididos em dois grupos: os físicos, em que o material em escala macro é manipulado até escala nanométrica (*top down*), e os químicos, que se utilizam de

reações químicas para obtenção das **NPs** desejadas (*bottom up*). Entre os diversos métodos químicos relatados na literatura para a síntese de **NPs**, o mais conhecido é o que envolve a precipitação de um sólido a partir de precursores presentes em solução. Neste caso, as reações envolvem a ocorrência de processos como nucleação, crescimento e aglomeração das partículas.^[65]

A nucleação representa uma etapa fundamental para que o processo de precipitação ocorra. Tomando como exemplo a formação de um metal a partir da redução de cátions precursores: a adição de um reagente redutor ao recipiente contendo a solução de precursores (**FIGURA 10a**) resulta na formação de centros iniciais de cristalização. Acima da concentração de saturação (C_s), esses centros se unem para formar os núcleos (**FIGURA 10b**) e, então, crescer (**FIGURA 10c**). Ainda, alguns processos secundários, que também afetam as características das partículas formadas, podem ocorrer: a maturação de Ostwald, em que as partículas menores são consumidas pelas maiores e, por fim, a aglomeração,^[65] também conhecida por crescimento secundário.

FIGURA 10. Ilustração do processo de nucleação e crescimento de **NPs** coloidais representada por precursores de Ag^+ em que $C_{\text{max}}^{\text{nu}}$, $C_{\text{min}}^{\text{nu}}$ e C_s correspondem à concentração máxima de nucleação, concentração mínima de nucleação e concentração de saturação, respectivamente. Adaptado^[66]



A etapa de nucleação é crítica para determinar as características finais das partículas. Nesta etapa, se todos os núcleos forem formados simultaneamente, o que

ocorre através de uma adição rápida dos reagentes, obtêm-se **NPs** com tamanhos próximos, que crescerão de maneira homogênea.^[67] Por isso, a proporção molar, a ordem e a velocidade de adição de reagentes podem afetar significativamente a distribuição e a morfologia do material final.^[68]

Em particular, o estudo da síntese e passivação das **Ag-NPs** vem crescendo vertiginosamente. Dois processos similares marcaram os anos 1800, quando a primeiras imagens com AgCl em papel^[69] e contraste para tecidos biológicos^[70] foram obtidos, sendo reconhecidas como as aplicações pioneiras (e das mais importantes) da nanotecnologia. As **Ag-NPs** têm também um destaque especial quando atreladas a campos biomédicos e clínicos, uma vez que possuem conhecida ação bactericida e baixa citotoxicidade para as células humanas.^[71] Recentemente, **Ag-NPs** têm sido utilizadas também para intensificação do espalhamento Raman por meio de superfície (SERS), com fatores de intensificação (EF, do inglês *enhancement factor*) da ordem de 10^6 - 10^8 vezes sendo que, em alguns casos, envolvem a detecção de uma única molécula.^[72] Sendo assim, dada essa gama de aplicações, não há dúvidas de que o controle sobre as propriedades das **Ag-NPs** é essencial, o que acarreta em profundas implicações científicas e até mesmo econômicas.^[73] Desta forma, nanocompósitos entre materiais carbonáceos e **NPs** apresentam-se como alternativas interessantes para a obtenção de materiais com propriedades controladas e superiores às dos constituintes isolados.

1.4 NANOCOMPÓSITOS DE DERIVADOS DE GRAFENO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Diferentes métodos de preparação têm sido desenvolvidos para compósitos **GO-rGO/NPs** e incluem em geral três estratégias principais:^[74] (i) o **rGO** é sintetizado separadamente e em seguida misturado às **NPs**; (ii) a dispersão de **GO** é reduzida com as **NPs** previamente preparadas; (iii) o **GO** é concomitantemente reduzido com o sal precursor do metal. Em todas os casos o material carbonáceo possui um papel de estabilizante na formação do compósito. Em geral, nesses processos o contato direto entre as folhas de grafeno e as **NPs** acarreta numa distribuição homogênea dessas sobre o material suporte. Os grupos oxigenados presentes na superfície do

GO e **rGO** podem ser utilizados como sítios de nucleação que auxiliam no controle do tamanho, da morfologia e da cristalinidade das **NPs**.^[74] Além disso, os defeitos na estrutura (a falta de átomos/ligações incompletas) são termodinamicamente instáveis, ou seja, são locais de elevada energia e acabam por favorecer a nucleação ou, em alguns casos, fazem o papel de “armadilha” para as **NPs**.^[75] Wang e colaboradores^[74] relataram a síntese de **NPs** de Ni(OH)_2 sobre folhas de **GO** e **rGO** e observaram que as interações decorrentes da existência de grupos funcionais no material oxidado resultaram no crescimento de **NPs** menores quando comparadas às **NPs** obtidas com o **rGO**, que possui menor quantidade de grupamentos funcionais, o que permitiu a difusão e recristalização das mesmas para formar **NPs** maiores.^[75]

Diferentes rotas têm sido desenvolvidas para preparar esses nanocompósitos, dentre eles podemos citar: interação não-covalente e covalente, deposição eletroquímica e eletroforese, crescimento hidrotérmico/solvotérmico e reações fotoquímicas.^[76]

1.4.1 Interação não-covalente

A interação não-covalente é um dos métodos mais utilizados para obtenção de nanocompósitos do tipo **grafeno-NPs** e se baseia na interação eletrostática dos íons metálicos com os grupos funcionais presentes na superfície do **GO/rGO**.^[77] De fato, Subrahmanyam e colaboradores^[78] investigaram a interação entre **NPs** de metais nobres e grafeno e concluíram que a interação entre os materiais ocorre basicamente por transferência de carga, presumivelmente devido a interações eletrostáticas. Com o auxílio da espectroscopia Raman, os autores identificaram modificações nas energias de ionização dos metais, bem como na sua interação por transferência de carga e nos espectros das folhas de grafeno.

Facilmente se encontram na literatura sínteses com as mais diversas **NPs**, como por exemplo: (i) **grafeno-AuNPs** resultante da mistura do precursor HAuCl_4 com **GO** e citrato de sódio, seguido da redução com NaBH_4 para formação das **Au-NPs**,^[79] (ii) **grafeno-AgNPs** obtido a partir da mistura de **GO** e AgNO_3 , reduzido também por NaBH_4 ^[80] ou ainda (iii) grafeno decorado com **Pt-NPs** ou **Pd-NPs** obtido de H_2PtCl_6 ou H_2PdCl_4 , reduzidos com etilenoglicol na presença de **GO**.^[81] Nosso

grupo reportou o preparo de filmes finos de nanocompósitos de grafeno com Ni metálico e Ni(OH)_2 obtidos pela rota interfacial.^[82] As amostras apresentaram resultados promissores ao serem aplicados como eletrodos de baterias, dispositivos eletrocromicos e sensores de glicerol.^[83] Quando se volta a atenção ao **GNR**, entretanto, verifica-se que o número de trabalhos relatando a obtenção de nanocompósitos de **GNR** com **NPs** é ainda muito limitado, envolvendo, por exemplo, alguns casos de aplicações catalíticas (oxidação do ácido fórmico) e de baterias íon-Li.^[84-86]

Apesar de se apresentar como um modo de síntese fácil e de alta eficiência, o método da interação não-covalente possui algumas desvantagens, como a do difícil controle sobre o tamanho e a morfologia das **NPs**, podendo resultar em compósitos heterogêneos ou com **NPs** grandes.^[87] Ainda, esses materiais podem sofrer processos de lixiviação, o que reduz a longevidade dos mesmos. Dongil e colaboradores^[88] relataram a síntese de nanocompósitos de **Pd-NPs** suportadas em grafeno e NTC e a avaliação dos seus desempenhos catalíticos frente à hidrogenação do para-cloronitrobenzeno. Após testes de reciclagem, certa estabilidade foi observada para os catalisadores. Entretanto, devido à lixiviação da fase ativa, verificou-se a perda de atividade após o primeiro ciclo de catálise. Processos catalíticos com perdas de desempenho não são interessantes, pois resultam diretamente em prejuízo financeiro quando empregados em processos industriais, sendo então imprescindível a busca por nanocompósitos que sejam simultaneamente cataliticamente eficientes e duráveis. Em aplicações como na descontaminação de águas, por exemplo, é de extrema importância que haja uma forte interação entre as **NPs** e o suporte onde se encontram para garantir que processos de lixiviação não contribuam ainda mais na contaminação do meio.^[89] Desta forma, modificar a superfície do **GO/rGO** com grupos funcionais que interajam fortemente com **NPs**, por meio de interação covalente por exemplo, é uma alternativa interessante para resolver essa problemática.

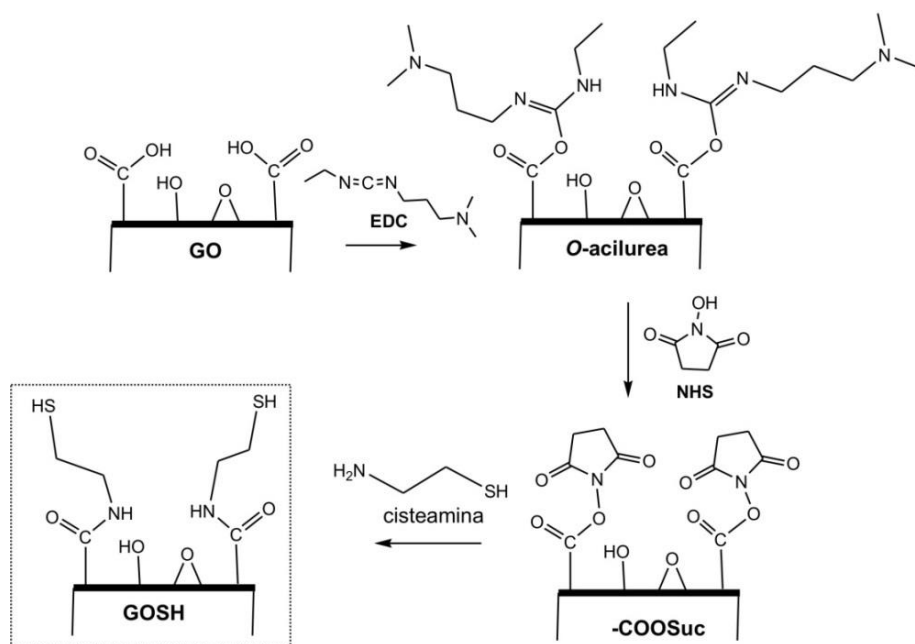
1.4.2 Interação covalente

A funcionalização de grafeno tem sido reportada em diversos trabalhos,^[90] evidenciando a obtenção de materiais multifuncionais com propriedades distintas modulando características específicas como, por exemplo, passivação mais eficiente de **NPs**. De fato, o **GNR** apresenta grande quantidade de ligações incompletas nas bordas, enquanto o **GO** possui diversos grupos oxigenados distribuídos em sua superfície grafítica, assim, ambos apresentam sítios propícios para ancoragem de grupos funcionais específicos através da modificação covalente. Em geral, diferentes grupos podem ser ancorados à superfície do grafeno, disponibilizando grupos passíveis de interação covalente com **NPs**, como por exemplo por meio de ligações amídicas, de sal de diazônio, polimerização radicalar por transferência atômica ou reações envolvendo a abertura nucleofílica de epóxidos ou cicloadição.^[91-96]

Em particular, as ligações amídicas são largamente utilizadas devido a vantagens como elevada polaridade, estabilidade e diversidade conformacional,^[97] justificando seu papel fundamental na composição das proteínas de sistemas biológicos.^[98] Dentre os métodos de funcionalização do **GO** por ligações amídicas podemos citar: (i) o método clássico, via SOCl_2 ,^[99] (ii) via carbodiimida,^[100] e (iii) pela reação de condensação com isocianato.^[91] Nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais GQM – UFPR), com base em trabalho prévio descrito na literatura,^[100] desenvolveu uma rota sintética de **GO** funcionalizado com a cisteamina (CA - **GOSH**), através de ligações amídicas estáveis, por meio da carbodiimida.^[101] A **FIGURA 11** apresenta o esquema^[102] da proposta para a reação de funcionalização do **GO** realizada. A síntese baseia-se na ação de um reagente de acoplamento, que converte um ácido carboxílico inativo a um carboxilato ativado. Devido à termodinâmica desfavorável existente para a formação da amida, na ausência do reagente de acoplamento a reação entre o ácido carboxílico e a amina resultam apenas em um sal de carboxilato de amônio.^[97] Assim, na reação proposta (**FIGURA 11**), a primeira etapa envolve a reação do grupo hidroxila do ácido carboxílico do **GO** com o reagente carbodiimida (EDC - cloridrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida), resultando no derivado O-acilurea. Esse intermediário em seguida sofre um ataque nucleofílico pelo N-hidroxissuccinimida (NHS), formando-se o éster

succnimidil (-COOSuc).^[102] O éster succnimidil é mais estável que o O-acilurea e acaba permitindo a substituição eficiente por aminas primárias, como a cisteamina.

FIGURA 11. Representação esquemática das reações envolvidas na funcionalização do **GO**.

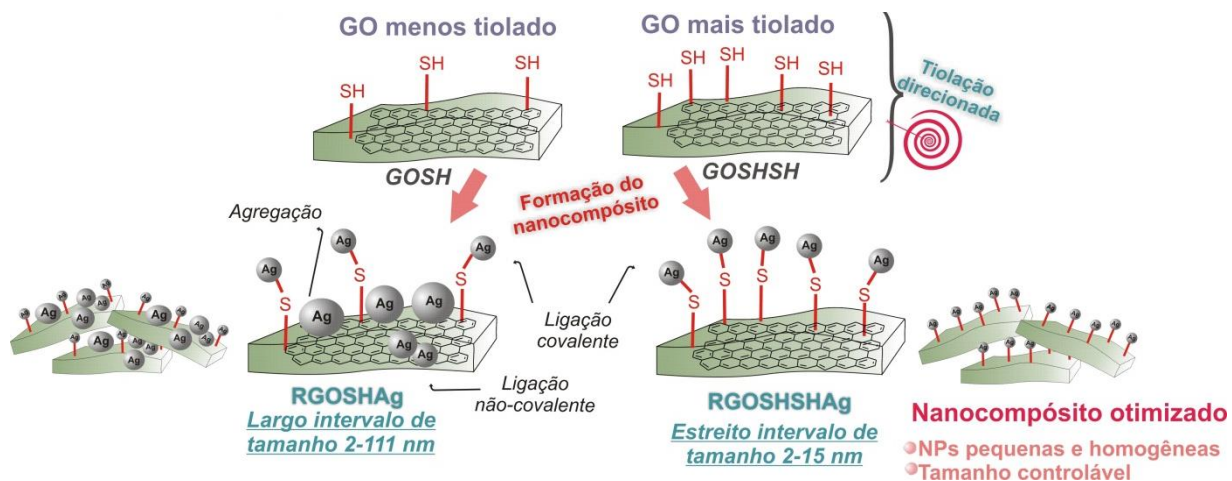


As metodologias citadas anteriormente, que se baseiam em SOCl_2 e na reação de condensação com isocianato, envolvem várias etapas de síntese e resultam em baixos rendimentos, além de não ocorrerem em água e, em alguns casos, necessitarem de altas temperaturas. Sendo assim, a rota por meio da carbodiimida destaca-se por ocorrer em poucas etapas, em água e temperatura ambiente, possuir rendimento elevado e resultar em um material facilmente isolável.

Em nosso trabalho,^[101] a modificação com CA foi realizada em dois diferentes graus de funcionalização e grupos tióis passíveis de interação covalente com **Ag-NPs** foram disponibilizados na superfície do **GO**. Em geral, observou-se que um maior grau de funcionalização leva a um nanocompósito com propriedades otimizadas: **NPs** metálicas de tamanhos menores (~ 5 nm) e mais homoganeamente distribuídas. Propomos então que o crescimento das **Ag-NPs** nestes nanocompósitos pode ocorrer tanto por ligações covalentes, através dos grupos tiol disponíveis, quanto apenas pela decoração não-covalente da superfície do **rGO**. Este último pôde ser observado no **GO** menos funcionalizado, onde as **NPs** tenderam a coalescer, parcialmente devido ao crescimento não-covalente das

mesmas. A **FIGURA 12** apresenta o mecanismo proposto para formação dos nanocompósitos menos (**rGOSHAg**) e mais (**rGOSHSHAg**) tiolados.

FIGURA 12. Representação esquemática do mecanismo proposto para formação dos nanocompósitos **rGOSHAg** e **rGOSHSHAg**. Adaptado^[101]



A possibilidade de obtenção de propriedades catalíticas, magnéticas e optoeletrônicas diferenciadas com a síntese dos mais diversos materiais baseados em grafeno (grafeno funcionalizado e nanocompósitos com **NPs**) têm atraído significativa atenção.^[103] Sabendo disto, a próxima seção está organizada de forma a apresentar algumas problemáticas da comunidade científica e as soluções encontradas para resolvê-los com o uso dos mesmos.

1.5 APLICAÇÕES DE MATERIAIS BASEADOS EM GRAFENO

O desenvolvimento de estratégias alternativas de produção limpa de energia, por exemplo, é um dos grandes desafios da sociedade moderna. Devido às suas propriedades excepcionais, tais como elevadas estabilidade térmica e química, alta área superficial e condutividades elétrica e térmica excelentes, o grafeno (e seus nanocompósitos) tem sido explorado como dispositivo de armazenamento e conversão de energia,^[104, 105] atuando em baterias íon lítio,^[106, 107] capacitores,^[108] células a combustível^[109, 110] e células solares.^[111] Os nanocompósitos **grafeno-NPs** encontraram também seu espaço na área ambiental, mais especificamente desempenhando papéis no monitoramento e remediação de metais pesados,^[112]

degradação e eliminação de espécies orgânicas^[113] e até mesmo no sensoriamento de gases, incluindo NO₂, NO, CO, CO₂, SO₂ e vapores orgânicos como acetona, benzeno e tolueno.^[34, 114, 115] Além disso, esses materiais vêm ganhando destaque quando implementados na área biomédica, apresentando resultados satisfatórios no estudo do câncer. Kai Yag e colaboradores^[116] relataram o uso de nanocompósitos de **Fe₃O₄-NPs** ancoradas à superfície de **GO** funcionalizado com um polímero biocompatível, o polietileno glicol, na terapia fototérmica no tratamento de câncer, que destrói as células cancerígenas de forma não invasiva. Outras aplicações, utilizadas na realização deste trabalho, estão descritas a seguir.

1.5.1 Efeito SERS

As primeiras observações do efeito SERS ocorreram em 1974, quando Fleishmann e colaboradores^[117] estudavam a adsorção da piridina em eletrodo de prata e identificaram um aumento significativo na relação sinal/ruído dos espectros Raman adquiridos. Esse fenômeno foi melhor compreendido apenas em 1977^[118] e, desde então, seu uso teve um crescimento exponencial na identificação e caracterização dos mais diversos materiais.^[119]

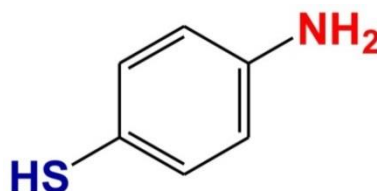
O efeito de intensificação do espalhamento Raman por meio de superfície consiste na amplificação, em várias ordens de magnitude, da intensidade de bandas Raman,^[120] trazendo a possibilidade de detecção de uma grande variedade de espécies químicas e biológicas mesmo que em concentrações extremamente baixas.^[121] Esse efeito só é possível de ser observado com **NPs** metálicas que apresentam banda *plasmon* de superfície, ou seja, absorções bem definidas no espectro visível, como descrito na seção 1.3.1.

Dois modelos explicam os mecanismos responsáveis pelo efeito SERS: (i) o molecular (ou químico), que envolve basicamente mecanismos de transferência de carga devido à presença de ligação química ou interação eletrostática entre a molécula e o metal;^[122] e (ii) o eletromagnético, que tem como base a ressonância com o plasmon da superfície metálica, que intensifica o campo eletromagnético próximo à superfície do metal. Esse efeito é mais pronunciado nas regiões de junção

das **NPs**, chamados de *hot spots*,^[123] em que o aprisionamento do adsorbato resulta em uma maior eficiência de detecção.

Nanocompósitos de **grafeno-NPs** têm apresentado resultados promissores quando aplicados como substrato SERS. Xiu Liang e colaboradores^[124] relataram um estudo onde foi possível ajustar o mecanismo de detecção do adsorbato (Rodamina 6G), ou seja, identificar se ocorreria preferencialmente pelo mecanismo químico ou eletromagnético. Os substratos utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram nanocompósitos de diferentes tipos de grafeno (CVD, **GO** e **rGO**) com **Au-NPs**. Kai-Chih Hsu e colaboradores^[125] sintetizaram nanocompósitos de **rGO** e **Ag-NPs** por microondas, capazes de detectar o 4-aminotiofenol (**4-ATP**) em concentrações de até 10^{-10} mol L⁻¹. O **4-ATP** (**FIGURA 13**) é uma molécula sonda muito utilizada em SERS devido à forte interação dos grupos tióis e amino presentes em sua estrutura com Ag e Au, que acaba intensificando o sinal SERS.^[126]

FIGURA 13. Fórmula estrutural do **4-ATP**.



Nosso grupo de pesquisa reportou a obtenção de nanocompósitos entre grafeno e **Ag-NPs**,^[127] obtidos na forma de filme fino pela rota interfacial,^[82] inédita para síntese desses materiais. As amostras obtidas foram avaliadas como substrato SERS na detecção de **4-ATP**, sendo possível detectar concentrações de até 10^{-7} mol L⁻¹.

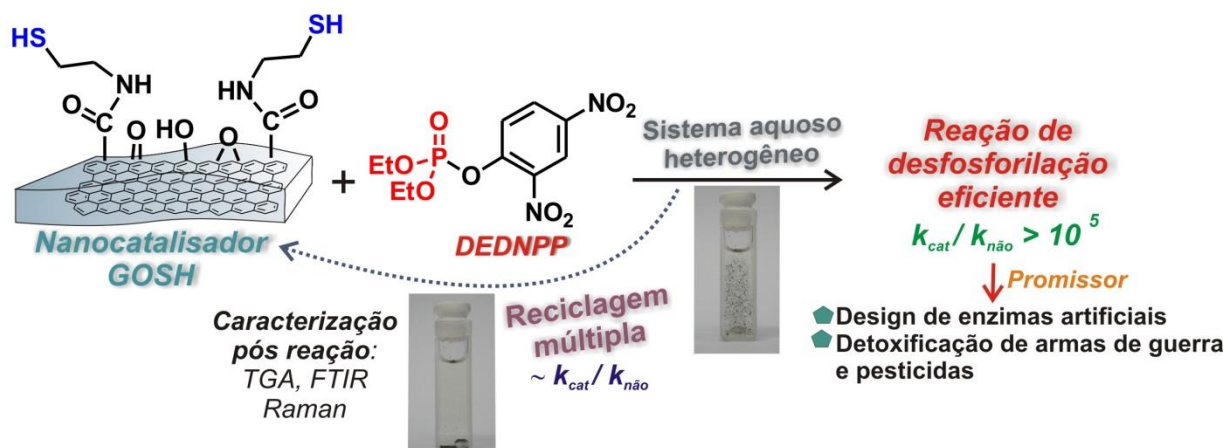
1.5.2 Catálise

Pensando nas características de elevadas área superficial, capacidade de adsorção e biocompatibilidade do grafeno, atenção especial pode ser dada ao seu uso em processos catalíticos.^[128] Em particular, suas aplicações fotocatalíticas têm sido exploradas quando aliado a **NPs** de TiO₂.^[103] Recentemente, Lan Yuan e colaboradores^[129] relataram o uso de nanocompósitos **grafeno-TiO₂**, onde grafeno

com menor e maior quantidade de defeitos foram utilizados em processos heterogêneos fotocatalíticos de oxidação em sínteses orgânicas. Segundo os autores, o material com menor densidade de defeitos resultou em uma maior eficiência fotocatalítica possivelmente por essas folhas apresentarem uma melhor transferência eletrônica. Diversos nanocompósitos **grafeno-NPs** têm também sido utilizados em eletrocatalise. Bo Zheng e colaboradores^[130] apresentaram como uma alternativa eficiente, o uso de nanocompósitos de **Co-NPs** com **rGO** dopado com N aplicados em reações de redução de oxigênio (RRO). Já catálises convencionais têm envolvido, por exemplo, a hidrogenação de hidrocarbonetos,^[131] redução do p-nitrofenol à p-aminofenol^[132] ou reações de acoplamento Suzuki–Miyaura.^[133]

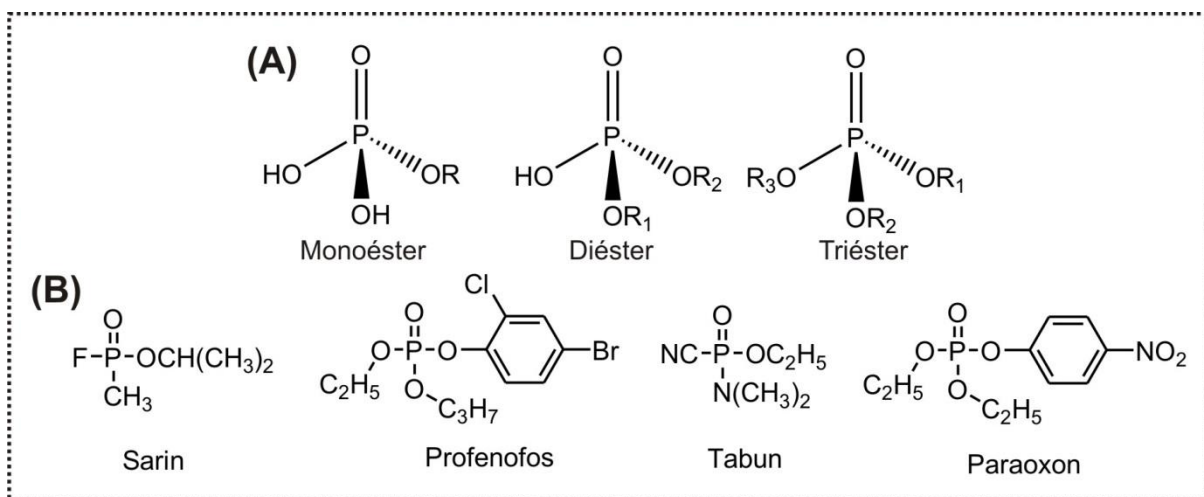
Como pôde ser verificado, grande parte dos catalisadores utilizados se constitui de metais de transição, tanto nobres quanto comuns, o que acaba encarecendo os processos industriais. Sendo assim, seria de grande interesse o desenvolvimento de catalisadores baseados apenas em fontes renováveis, como o carbono. Recentemente, nosso grupo de pesquisa relatou o uso do **GOSH**, obtido na forma de pó, como catalisador em reações de desfosforilação (**FIGURA 14**), apresentando incrementos catalíticos de 10^5 vezes, comparado às reações espontâneas.^[134] Além disso, as propriedades catalíticas do **GOSH** foram mantidas após três ciclos reacionais e caracterizações pós-reação confirmaram a permanência das funcionalidades da amostra original.

FIGURA 14. Esquema resumindo o procedimento realizado e os resultados obtidos com a reação de desfosforilação do **DEDNPP** a partir do nanocatalisador de **GOSH**.



A importância da classe de reações de desfosforilação é evidente quando olha-se para os diversos processos que governam os sistemas biológicos. As reações de desfosforilação ditam, por exemplo, reações envolvendo o ATP, que provê a energia básica necessária para que os movimentos musculares e a transmissão de impulsos nervosos ocorram, e ditam o armazenamento e transmissão de informação genética (DNA e RNA).^[135] Dessa forma, destacam-se os ésteres de fosfato (ou organofosforados), que possuem como grande diferencial a elevada estabilidade da ligação P-O, na qual o arranjo estrutural do composto se baseia.^[136] Os organofosforados podem ser classificados como mono, di e tri-ésteres, possuindo uma, duas ou três cadeias carbônicas diretamente ligadas aos oxigênios do grupo fosfato (**FIGURA15A**). Sabiamente, a natureza garantiu a propagação dos seres vivos pelo uso justamente dessas ligações P-O, que formam os fosfodiésteres no DNA e RNA.^[137] A mesma sabedoria não ocorreu com o ser humano que, ao dominar o conhecimento, assegurou o uso dessas ligações no desenvolvimento de pesticidas, inseticidas e armas de guerra de alta toxicidade (até letal). As estruturas dos compostos orgânicos, bem como alguns dos principais ésteres de fosfato usados em armas químicas e agrotóxicos, estão apresentadas na **FIGURA 15**.^[138]

FIGURA 15. (A) Mono, di e triéster de fosfato onde os grupamentos R_x representam cadeias carbônicas e (B) estrutura de alguns dos principais organofosforados tóxicos.



A difícil eliminação desses compostos tóxicos exige o desenvolvimento de agentes detoxificantes eficientes para promover o descarte dos estoques existentes e monitorar o uso abusivo dos mesmos (sensoriamento).^[139] O Prêmio Nobel da Paz

de 2013^[140] ilustra claramente essa preocupação, tendo indicado a Organização para a Proibição de Armas Químicas como contemplada pelos seus esforços no monitoramento e eliminação das armas químicas, além de visar a proteção e assistência aos Estados ameaçados por essas substâncias.^[141] Em particular, a preocupação no Brasil envolve a crescente dependência do processo produtivo agrícola em agrotóxicos e fertilizantes químicos. O consumo médio em relação à área plantada vem aumentando e passou de 10,5 L por hectare (L/ha), em 2002, para 12,0 L/ha em 2011.^[142] Segundo estudo realizado pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos da ANVISA,^[143] um terço dos alimentos consumidos cotidianamente pelos brasileiros está contaminado pelos agrotóxicos. Das amostras analisadas, 63% apresentaram contaminação por agrotóxicos (maioria organofosforados), sendo que 28% continham ingredientes ativos não autorizados e/ou quantidades acima dos limites máximos permitidos. Esses dados são alarmantes quando se sabe que a exposição crônica a essas substâncias pode se manifestar na forma de várias doenças, tais como cânceres, malformação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais.^[144, 145] Nesse contexto, se tem muito interesse em compreender as particularidades das reações de desfosforilação e modelar reações enzimáticas para potencializar o desenvolvimento de enzimas artificiais e detoxificantes químicos.^[134]

Todos os materiais citados anteriormente podem ser processados de diversas formas, entre elas podemos citar a de filme fino que, entre diversas vantagens, possui a de exigir pequena quantidade de material na síntese e resultar em um produto final com elevada área superficial e estabilidade, essas últimas sendo essenciais para aplicações como suportes catalíticos e substratos para SERS. De fato, a literatura possui diversos trabalhos evidenciando a obtenção de grafeno funcionalizado ou nanocompósitos com **NPs** na forma de filme fino, entretanto, geralmente envolvendo processos trabalhosos que possuem mais de uma etapa de síntese, tais como *layer-by-layer*,^[146, 147] *spin*^[148] e *dip coating*.^[149] Nosso grupo desenvolveu uma rota excepcionalmente simples de obtenção de filmes finos auto-montados a partir de reações em interfaces líquido/líquido (solução aquosa/solvente orgânico), em que o filme forma-se na interface do sistema bifásico.^[82] Apesar do método interfacial permitir a obtenção dos mais diversos materiais na forma de filmes

finos, envolvendo nanoestruturas de carbono,^[20, 150] nanocompósitos do tipo grafeno/Ag-NPs^[127], NTC/polianilina (PAni),^[151, 152] grafeno/PAni e ^[21] NTC/púrpura de rutênio^[153], não há na literatura relato da aplicação de filmes finos como catalisador. A obtenção de catalisadores heterogêneos depositados como filmes finos permite o reuso nos processos, reduzindo os custos de produção. Além disso, nanocatalisadores na forma de filmes finos podem ser particularmente interessantes pois podem ser facilmente lavados e manuseados.

Nesse contexto, o presente trabalho visou a continuação de trabalho prévio desenvolvido no GQM,^[101] realizando a funcionalização de diferentes tipos de grafeno (**GO/GNR**), na forma de pó e filme fino. Esse último foi realizado utilizando o método interfacial, que é inédito para funcionalização desses materiais. Em seguida, as amostras foram aplicadas como substrato SERS e nanocatalisadores em reações de desfosforilação.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste na funcionalização química de **GNR** e **GO** na forma de pó e filme fino, uso desses materiais para obtenção de nanocompósitos com **Ag-NPs**, avaliados como substrato SERS, e aplicação dos materiais funcionalizados como nanocatalisadores.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos deste trabalho, podemos citar:

- i) oxidação do **GNR** para obtenção de nanofitas de grafeno oxidada (**GONR**);
- ii) funcionalização dos sítios de grupos carboxilatos de **GONR** com **CA** através de ligações amídicas, obtendo-se **GONRSH**;
- iii) síntese, caracterização e estudo da aplicação como substrato SERS de nanocompósitos entre **GNR**, **GONR**, **GONRSH** e **Ag-NPs**;
- iv) aplicação desses nanocompósitos como substrato SERS na detecção do 4-aminotiofenol (**4-ATP**);
- v) síntese e caracterização de **GO** pelo método de Hummers modificado;
- vi) preparo de filmes finos de **GO** funcionalizado com **CA** (**GOSH**), caracterização e estudo de parâmetros para obtenção dos mesmos;
- vii) síntese e caracterização de filmes de nanocompósitos de **GOSH** com **Ag-NPs**;
- viii) aplicação dos filmes obtidos como nanocatalisadores em reações de desfosforilação e do filme com prata como substrato SERS na detecção do **4-ATP**.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

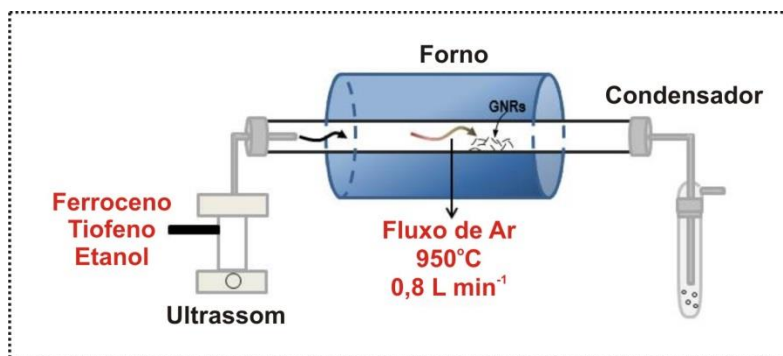
Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio: AgNO_3 99,8% (Vetec), FeCp_2 98% (ferroceno, Sigma-Aldrich), $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 99% (tiofeno, Sigma-Aldrich), H_2O_2 30% (Vetec), H_2SO_4 98% (Impex), HNO_3 65% (Biotec), KMnO_4 99% (Synth), N-hidroxissuccinimida (NHS, Sigma-Aldrich), cloridrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC, Sigma-Aldrich), NaBH_4 98% (Acros), cloridrato de cisteamina 98% (CA, Sigma-Aldrich), NaNO_3 99% (Vetec), grafite (Nacional de grafite, Brasil), HCl 37% (Impex), 4-aminotiofenol 98% (Acros), etanol (Dinâmica), tolueno (Neon). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

3.2.1 Síntese das nanofitas de grafeno

A síntese do **GNR** ocorreu através do método de *spray*-pirólise, descrito previamente na literatura.^[16] Soluções contendo 3,0 g de ferroceno e 0,283 mL de tiofeno em 300 mL de etanol foram utilizadas. Um aerossol foi gerado através de sonicação da solução precursora e, em seguida, carregado por um fluxo de argônio ($0,8 \text{ L min}^{-1}$) através de um tubo de quartzo localizado dentro de um forno aquecido (**FIGURA 16**) até 950°C , durante 35 min de operação. O material formado em uma região específica do tubo foi raspado à temperatura ambiente (**GNR**).

FIGURA 16. Esquema do aparato de síntese de **GNR** pelo método CVD *spray*-pirólise.



3.2.2 Oxidação das nanofitas de grafeno

O **GNR** oxidado (**GONR**) foi sintetizado baseando-se no método desenvolvido para o *unzipping* dos NTC *multi-wall*.^[154] Primeiramente, o **GNR** (10 mg) foi tratado com 6 mL de H₂SO₄ concentrado (banho de ultra-som durante 1h), seguido pela adição lenta de 50 mg de KMnO₄ à 80-85°C sob agitação magnética, durante 2h. Após esfriar até temperatura ambiente, 10 mL de água deionizada, seguido por 1 mL de H₂O₂, foram adicionados à mistura, que se manteve sob agitação magnética durante 30 min. O material resultante foi repetidamente lavado com água deionizada através da centrifugação até pH neutro, levando à uma dispersão marrom de **GONR**.

3.2.3 Funcionalização do GONR com cisteamina

A síntese do **GONR** funcionalizado (**GONRSH**) foi realizada com adição de 1,71 g de NHS e 2,85 g de EDC a uma dispersão aquosa de **GONR** (50 mL - 0,08 mg mL⁻¹), que ficou sob agitação durante 1h, sob banho de gelo, e 1h à temperatura ambiente. Em seguida, 0,40 g de cloridrato de CA foi adicionado à mistura e deixado durante a noite sob agitação. O sólido resultante foi separado por filtração, lavado com água deionizada e seco à 60°C.

3.2.4 Nanocompósitos dos derivados de GNR com Ag-NPs

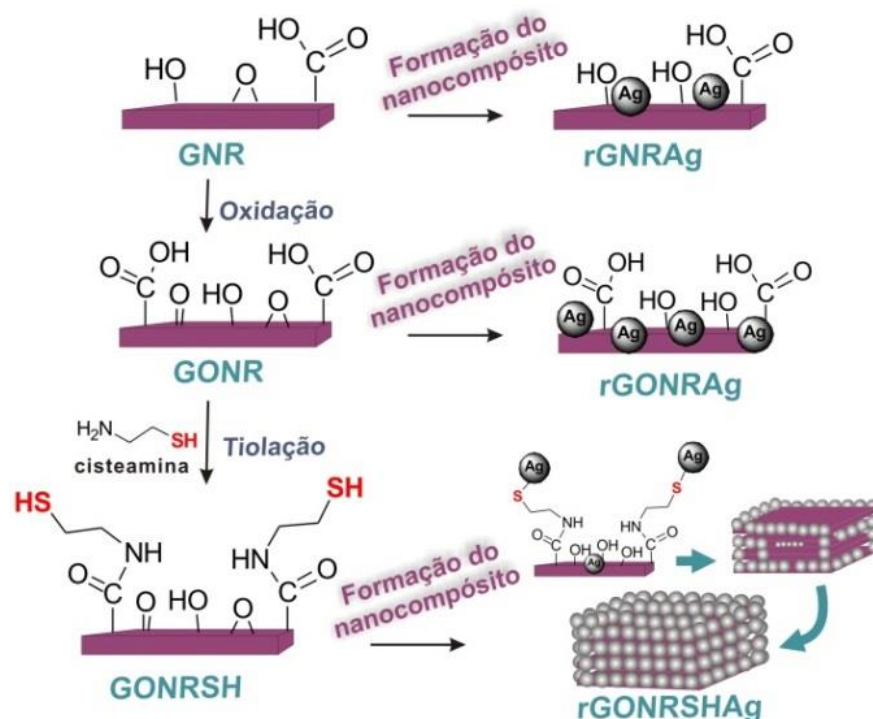
Os nanocompósitos foram obtidos pela redução simultânea do **GNR** e seus derivados com íons Ag⁺ utilizando NaBH₄, seguindo as três seguintes abordagens: (i) **GNR** com Ag⁺, (ii) **GONR** com Ag⁺ e (iii) **GONRSH** com Ag⁺. **GNR** e seus derivados (1,2 mg) foram adicionados à um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 25 mL de água deionizada e 2,4 mg de AgNO₃ e a mistura foi mantida sobre agitação magnética durante 3h à temperatura ambiente. Em seguida, foram rapidamente adicionados 24 mg de NaBH₄, dissolvidos em 5 mL de água, e a mistura ficou 2h sob agitação. Finalmente, o produto resultante foi centrifugado, lavado com água deionizada e seco à 60°C. Os nanocompósitos obtidos foram denominados **rGNRAg**,

rGONRAg e **rGONRSHAg**, originados do **GNR**, **GONR** e **GONRSH**, respectivamente, como mostra a **FIGURA 17**.

Com o objetivo de elucidar o mecanismo de formação do **rGONRSHAg**, reações seguindo a metodologia descrita anteriormente foram realizadas, entretanto:

- (i) variou-se o tempo de reação após a adição de NaBH_4 em 5, 20, 60 e 90 minutos e
- (ii) antes da adição de NaBH_4 , a solução foi repetidamente lavada com água deionizada (centrifugação à 3000 rpm durante 1h), e em seguida o NaBH_4 foi adicionado e reagido por 90 minutos, resultando na amostra **rGONRSHAg90W**.

FIGURA 17. Representação das sínteses dos nanocompósitos com derivados de **GNR**.



3.2.5 Preparação do óxido de grafeno

O preparo do filme fino foi realizado com **GO**, visto já estar otimizada a sua funcionalização^[101] em estudos prévios. A primeira etapa para a síntese de **GO** é a síntese de **Gr-O**, de acordo com o método de Hummers modificado.^[21] Em um balão de fundo redondo contendo 46 mL de H_2SO_4 foram adicionados 2 g de grafite e 1 g de NaNO_3 . Essa mistura ficou sob forte agitação e baixa temperatura e, após 15 minutos, recebeu a adição lenta de 6 g de KMnO_4 . Após 75 min de agitação

vigorosa, houve adição lenta de 92 mL de água deionizada, seguida por 10 min de agitação e adição de mais 280 mL de água quente (95°C). Por fim, foram adicionados 10 mL de solução aquosa de H₂O₂ e a mistura final foi deixada sob agitação durante 30 min. Depois disso, a mistura foi lavada com 1000 mL de uma solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ e água deionizada por diversas vezes, até pH neutro. O sólido resultante (**Gr-O**) foi separado por filtração e seco a 60°C.

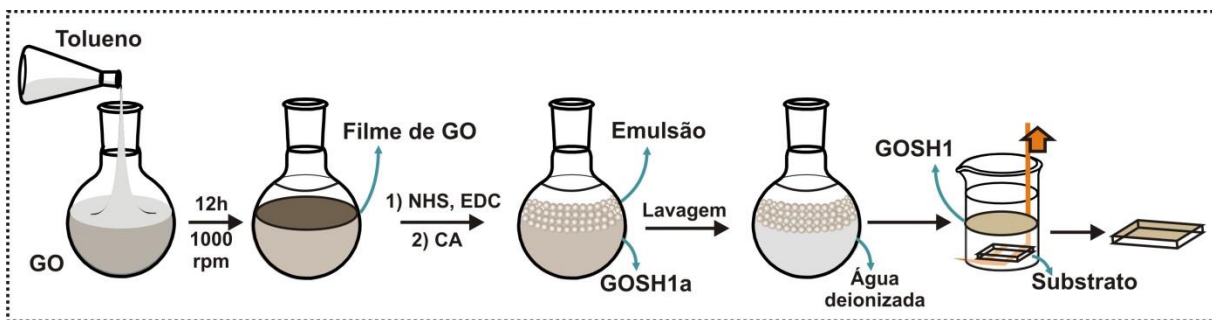
A etapa seguinte corresponde à obtenção da dispersão aquosa de **GO**. O **Gr-O** foi adicionado a um frasco âmbar de 250 mL contendo água deionizada (1 mg mL⁻¹) e submetido a banho de ultra-som (Unique, 37 KHz) durante 90 minutos, levando à uma dispersão estável (**GO**) de cor marrom característica desse tipo de material.^[23]

3.2.6 Filmes finos de GOSH

A preparação dos filmes **GOSH** seguiu as diferentes estratégias:

(i) **rota 1**: em um balão de 50 mL foram adicionados 20 mL da dispersão aquosa de **GO** (1 mg mL⁻¹) e 10 mL de tolueno, que foram mantidos sob agitação durante 12h. Após a formação do filme na interface líquido-líquido, adicionou-se 0,68 g de NHS e 1,14 g de EDC e a reação foi mantida sob agitação em banho de gelo por 1h, seguida de 1h de agitação à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 0,50 g de CA e a mistura foi deixada sob agitação durante 12h. Em seguida, essa mistura foi 'lavada', ou seja, a fase aquosa foi repetidamente substituída por água deionizada e, entre cada intervalo, o balão foi agitado manualmente para garantir a remoção do material que não reagiu. A fase aquosa separada, chamada de **GOSH1a**, foi caracterizada e o sistema bifásico resultante, adicionado em um béquer contendo o substrato alvo (quartzo, vidro, Si/SiO₂, ZnSe). A técnica de deposição do filme é usualmente chamada de 'pesca': ao ser removido, o substrato passa através da interface dos líquidos, ficando o filme depositado sobre o mesmo. A **FIGURA 18** resume o procedimento descrito.

FIGURA 18. Representação esquemática da síntese do filme **GOSH1**.



(ii) **rota 2:** o filme de **GO** formado, como descrito no item anterior, foi depositado em diferentes substratos (quartzo, vidro, Si/SiO₂, ZnSe) antes da funcionalização ocorrer. O substrato contendo o filme de **GO** foi preso por uma garra, pendurado sob um recipiente e imerso em 40 mL de água deionizada (**FIGURA 19**) contendo 0,50 g de NHS e 0,86 g de EDC. A próxima etapa envolveu a adição de 0,40 g CA e lavagem do filme com água deionizada. Nesta estratégia, um estudo sistemático dos tempos de reação foi realizado, buscando-se a melhor condição para a funcionalização do filme. Os três diferentes tempos reacionais resultaram nas amostras intituladas **GOSH2a**, **GOSH2b** e **GOSH2c** e estão descritos mais detalhadamente na **TABELA 1**.

FIGURA 19. Representação esquemática da síntese do filme **GOSH2** e fotografia do sistema utilizado para obtenção do filme e realização dos estudos cinéticos.

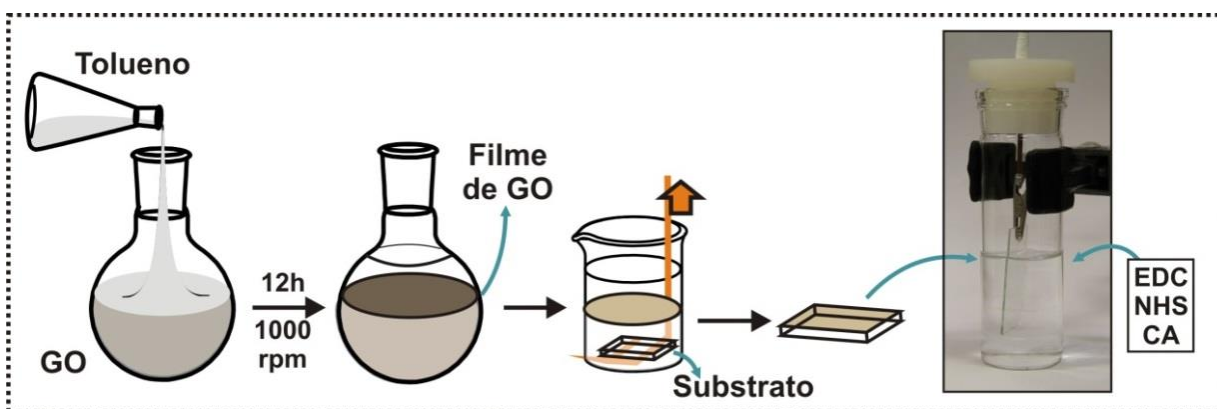


TABELA 1. Tempos de síntese para obtenção dos filmes **GOSH2**.

Amostras	Adição de EDC e NHS	Adição de CA
t1 = GOSH2a	2h em banho de gelo e 2h à temperatura ambiente	12h
t2 = GOSH2b		10 dias
t3 = GOSH2c	4h em banho de gelo e 12h à temperatura ambiente	5 dias*

* com acompanhamento periódico por UV-Vis.

3.2.7 Nanocompósito GOSH1 com Ag-NPs

Em virtude da maior funcionalização do filme **GOSH1**, quando comparado ao **GOSH2**, este foi utilizado para a síntese de nanocompósitos com **Ag-NPs**. Para isto, utilizou-se o mesmo aparato da síntese descrita na **FIGURA 19**. O **GOSH1**, já depositado, preso por uma garra, foi pendurado sobre um recipiente e imerso em 40 mL de água deionizada contendo AgNO_3 . Esse sistema foi mantido sob agitação magnética à temperatura ambiente variando o tempo (t1) antes da adição do redutor, conforme apresentado na **TABELA 2**. Em seguida, foram rapidamente adicionados 5 mg de NaBH_4 , dissolvidos em 3 mL de água deionizada, e a mistura ficou 2h sob agitação. Finalmente, o filme resultante foi lavado com água deionizada e seco à 60°C. Além do tempo t1, a concentração de AgNO_3 também foi variada, buscando-se a melhor condição para a obtenção dos nanocompósitos. As diferentes condições reacionais resultaram nas amostras intituladas **rGOSH1Ag_a**, **rGOSH1Ag_b**, **rGOSH1Ag_c** e **rGOSH1Ag_d** e os detalhes estão apresentados na **TABELA 2**. O nanocompósito com a distribuição mais homogênea de **NPs** (**rGOSH1Ag_c**) foi utilizado como substrato na detecção do **4-ATP**.

TABELA 2. Variação nas condições reacionais para obtenção dos filmes de **rGOSH1Ag**.

Amostra	$[\text{Ag}^+] \text{ mol L}^{-1}$	t1 (antes da redução)
rGOSH1Ag_a	$4,86 \times 10^{-6}$	3h
rGOSH1Ag_b	$4,86 \times 10^{-6}$	6h
rGOSH1Ag_c	$4,86 \times 10^{-5}$	6h
rGOSH1Ag_d	$4,86 \times 10^{-4}$	6h

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

(i) Difractometria de raios X: os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu (modelo XRD – 6000), em modo normal para pó (voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA), e no modo ângulo rasante para filmes finos (voltagem de 30 kV e corrente de 40 mA), operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com taxa de varredura de $0,02^\circ$ (em 2θ) e step de 5s por ponto.

(ii) Espectroscopia Raman: um espectrofotômetro Renishaw acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de $1 \mu\text{m}$ (lente de 50x) foi utilizado para obtenção dos espectros. As linhas de excitação utilizadas foram de Ar (514,5 nm) e He-Ne (632,8 nm) com potência de incidência menor que 1 mW, num total de 10 acumulações (10 s por acumulação).

(iii) Espectroscopia UV-Vis: os espectros foram coletados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, diretamente dos filmes depositados sobre substratos de quartzo ou, para soluções, com a adição de 3 mL em uma cubeta convencional, utilizando ar como referência.

(iv) Análise termogravimétrica: foram realizadas em um equipamento TG TA Instruments, sob ar sintético, até 1000°C , numa taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} .

(v) Microscopia eletrônica de varredura: as imagens foram obtidas em um equipamento Mira FEG-SEM da TESCAN, utilizando detector In Beam, elétron secundário e elétron retroespalhado (voltagem de 10 kV). Para essa caracterização, as amostras na forma de pó foram diretamente colocadas em fita de cobre, enquanto as amostras na forma de filme fino foram depositadas em substrato de Si/SiO_2 . Os espectros EDS foram obtidos em um detector da OXFORD Instruments acoplado ao microscópio.

(vii) Microscopia eletrônica de transmissão: as imagens foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em um microscópio JEOL (modelo Jem 1200 EXII) com voltagem da fonte de 110-120 kV. Devido à dificuldade na obtenção de dispersões homogêneas de algumas amostras, essas foram diretamente depositadas

a partir do pó sobre as grades de cobre recobertas por carbono. As demais amostras, possíveis de serem dispersadas, foram preparadas adicionando uma gota da dispersão sobre as grades. Histogramas associados à distribuição de tamanho foram obtidos pela contagem de pelo menos 200 **NPs** de diferentes regiões e amostras.

(viii) Espectroscopia de fotoelétrons de raios x: os espectros foram obtidos na Penn State University, mais especificamente no Penn State Center for Nanoscale Science, utilizando-se um espectrofotômetro Kratos Photoelectron Spectrometer (XPS) JEOL JPS-9010MX, equipado com monocromador de fonte de raios X (Mg K α). A deconvolução dos espectros de XPS foi feita utilizando a combinação de uma função Gaussiana-Lorentziana após subtração da linha base.

(ix) FTIR: foram obtidos com os filmes depositados em uma janela de ZnSe, no espectrofotômetro FTIR Bio-Rad, intervalo de 4000 a 700 cm⁻¹, com 32 acumulações, resolução de 4 cm⁻¹, em modo de transmissão.

3.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS

3.4.1 Estudo catalítico dos nanocatalisadores em reações de desfosforilação

A eficiência catalítica do nanocatalisador foi analisada através de estudos cinéticos por espectroscopia UV-Vis. As reações foram monitoradas pela formação em 400 nm do 2,4-dinitrofenol (DNP) e 4-nitrofenol (PNP), resultante da reação de desfosforilação do **DEDNPP** (dietil 2,4-dinitrofenil fosfato) e **Paraoxon** (dietil 4-nitrofenil fosfato), respectivamente. O filme de **GOSH1** (área de 7,5 cm²) foi preso por uma garra e imerso em um recipiente fechado (fotografia, **FIGURA 19**) contendo 40 mL de uma solução de KHCO₃ (0,01 mol L⁻¹, pH 8,5), mantido sob 25°C e agitação controlada (1000 rpm). A reação deu início com a adição de 41 μ L de uma solução estoque de **DEDNPP** (6 \times 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila) e 25 μ L de uma solução estoque de **Paraoxon** (1 \times 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila), resultando em concentrações finais dos substratos de 6,26 \times 10⁻⁶ mol L⁻¹. Periodicamente, alíquotas de 3 mL foram coletadas e medidas em uma cubeta de quartzo por UV-Vis. Após, as alíquotas

retornaram ao meio reacional. As curvas de absorbância *versus* tempo seguiram perfil de pseudo-primeira ordem que foram ajustadas com o programa Origin, resultando em constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , com coeficientes de correlação maiores que 0,99. As reações foram acompanhadas por ao menos 3 tempos de meia-vida. Para o Paraoxon, utilizou-se o método da velocidade inicial.

3.4.2 Medidas de efeito SERS

Foi gotejado 30 μL de uma solução etanólica de **4-ATP** ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) sobre os nanocompósitos sendo que, os encontrados na forma de pó (**rGNRAg**, **rGONRAg** e **rGONRSHAg**) estavam suportados em substratos de vidro, enquanto o obtido na forma de filme fino (**rGOSH1Ag_c**), depositado sobre substrato de Si/SiO₂. As amostras secaram à temperatura ambiente e após 24h foram analisadas por espectroscopia Raman com laser de He-Ne (632,8 nm) e Ar⁺ (514,5 nm), com resolução espacial de 1 μm . Foram coletados no mínimo 7 espectros de cada amostra. Além disso, para efeitos comparativos, o mesmo procedimento foi realizado também apenas com **GNR**, **GO**, **GOSH** e com uma dispersão de **Ag-NPs**.

Para o cálculo do fator de intensificação (EF), a quantidade de moléculas por cm^2 da gota (N) foi obtida através do diâmetro da gota de **4-ATP** adicionada na superfície da película ($D=0,75 \text{ cm}$) e da fórmula da área da gota ($A= \pi r^2$). A partir do volume da gota adicionada (30 μL), obtém-se a quantidade de matéria presente naquela área. O feixe do laser é 1 μm^2 , então calcula-se o número de moléculas detectadas apenas por esse feixe (N). EF foi calculado a partir da fórmula:^[155]

$$EF = (I_{\text{sers}} \times N_{\text{normal}}) / (I_{\text{normal}} \times N_{\text{sers}})$$

na qual I_{sers} e I_{normal} são as intensidades Raman da banda em 1085 cm^{-1} para cada substrato SERS e adsorbato no vidro, respectivamente, enquanto N_{normal} e N_{sers} correspondem ao número de moléculas detectadas no vidro e nos compósitos, respectivamente. A banda centrada em 1085 cm^{-1} foi escolhida para evitar interferência de bandas do grafeno. Além disso, essa banda está presente no espectro do **4-ATP** depositado somente no vidro, para efeito de comparação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos em duas seções: a primeira correspondendo aos nanocompósitos de **GNR-NPs** e a segunda abordando filmes finos de **GO** funcionalizado.

4.1 NANOCOMPÓSITOS ENTRE GNR E Ag-NPs

Nesta seção descrevemos a caracterização de diferentes nanocompósitos entre **GNRs** modificadas quimicamente e **Ag-NPs**, sendo objetivo principal o controle sobre a morfologia e o tamanho dessas partículas através da alteração dos grupos funcionais presentes na superfície do suporte carbonáceo.

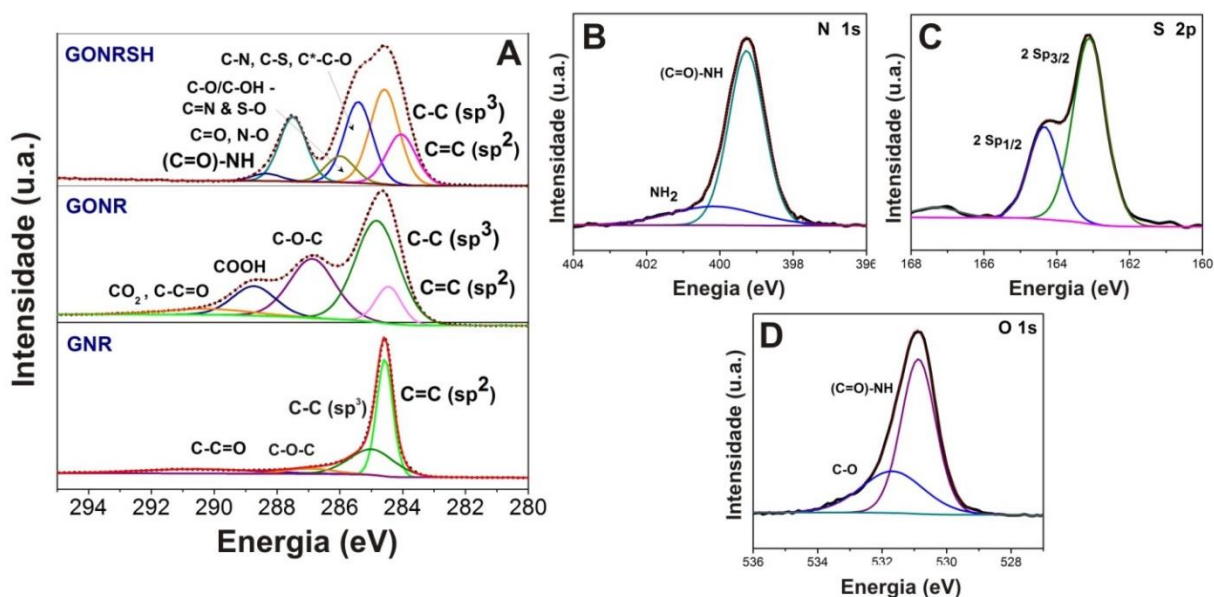
4.1.1 Caracterização dos materiais

A caracterização de todos os materiais foi inicialmente realizada por meio das técnicas de XPS, TGA, DRX e Raman, que tiveram como objetivo principal confirmar a funcionalização do **GNR** e verificar as mudanças estruturais causadas pela modificação química. Os espectros de XPS obtidos estão apresentados na **FIGURA 20** e confirmam a composição química dos precursores dos nanocompósitos.

Na **FIGURA 20A** observa-se a presença de átomos de carbono de hibridização sp^2 e sp^3 , respectivamente em 284,6 e 285,0 eV,^[156] e o restante do material carbonáceo ligado a átomos de oxigênio. A deconvolução do pico C1s para o **GNR** relevou quatro picos, cada um representando diferentes espécies de carbono: ligações C-C, C=C, C-O-C e C-C=O. Nota-se que ~80% dos átomos presentes na amostra correspondem ao C e ~20% ao O, consistente com a literatura (85% de C e 15% de O).^[16] Por outro lado, a deconvolução do **GONR** revelou o surgimento de diferentes espécies, referentes a um total de ~52% de C e 48% de O, confirmando a oxidação do **GNR**. É importante notar que o **GNR** apresenta um número elevado de átomos de carbono sp^3 , provavelmente causado pelas bordas expostas das nanofitas.^[16] Observamos ainda que, após a oxidação, há uma redução na

intensidade do pico referente ao carbono sp^2 e, conseqüentemente, da razão sp^2/sp^3 , que vai de 0,63 para o **GNR**, para 0,33 para o **GONR**.^[157]

FIGURA 20. Espectros XPS (A) **GNR**, **GONR** e **GONRSH** para as energias de ligação do C1s e (B-D) da amostra **GONRSH**, N1s, S2p e O1s, respectivamente, com os melhores ajustes plotados.



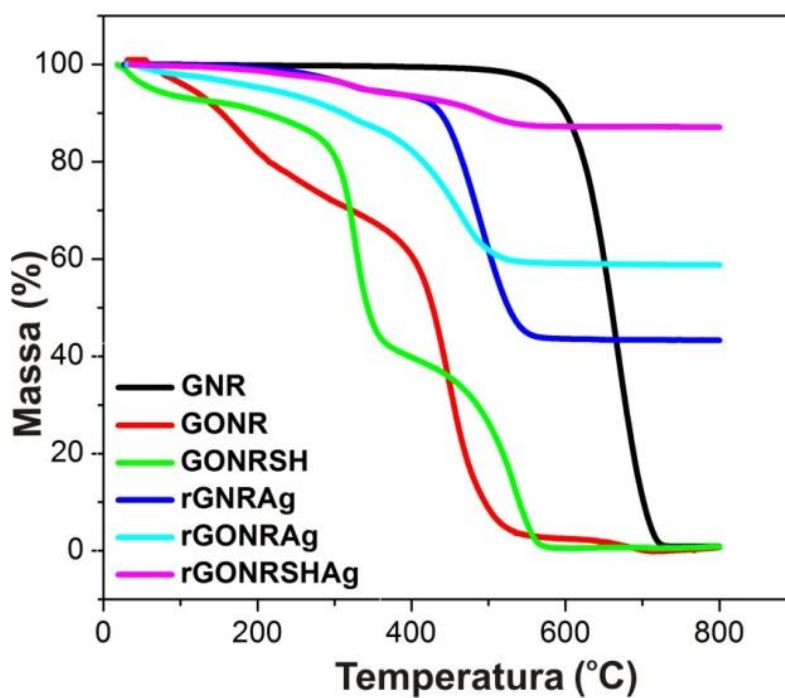
O espectro XPS do precursor funcionalizado com grupos tióis, **GONRSH**, evidenciou mudanças significativas em relação ao **GONR**, indicando que a funcionalização com CA foi bem sucedida. É possível observar o aparecimento de novos picos, referentes a diferentes grupos funcionais, sendo importante destacar as ligações amidícas (288,3 eV),^[158] confirmado também pelos picos apresentados nas **FIGURA 20B-D**, referentes ao: (i) N1s que pode ser ajustado em dois picos, um de menor intensidade (400,2 eV) referente a espécies NH₂^[159] e um de maior intensidade (399,3 eV), devido à presença de ligações amidícas,^[158] e (ii) O1s que pode ser deconvoluído em dois picos, sendo que o mais intenso (530,9 eV) se refere à ligação amida.^[159] Ainda, é possível verificar que o pico principal S2p é composto por dois dubletos com o principal componente S2p_{3/2} localizado em 163,1 eV, em concordância com a energia de ligação do S-H.^[158, 160] Esses resultados confirmam a funcionalização com CA através de ligações amidícas estáveis. As atribuições de todos os picos observados estão apresentadas na **TABELA 3**.

TABELA 3. Atribuições dos picos dos espectros XPS na região C1s para **GNR**, **GONR** e **GONRSH**.^[156, 158, 161, 162]

Posição do pico (eV)	Atribuição
285,4	C-N, C-S ou C*-C-O
285,9	C-O/C-OH e C=N & S-O
287,5	C=O, N-O
288,3	(C=O)-NH
286,9	C-O-C
288,8	COOH
292,4	C-C=O

Buscando confirmar a funcionalização do **GNR** e, ainda, observar o comportamento térmico dos materiais, curvas termogravimétricas foram obtidas e estão apresentadas na **FIGURA 21**, e sua análise na **TABELA 4**.

FIGURA 21. Curvas termogravimétricas das amostras **GNR**, **GONR** e **GONRSH** e seus respectivos nanocompósitos: **rGNRAg**, **rGONRAg** e **rGONRSHAg**.



O **GNR** exibiu maior estabilidade térmica, semelhante à do grafite, com um único evento de perda de massa a partir de 670°C.^[16] Quando o compósito formado

a partir do **GNR** é obtido (**rGNRAg**) esta temperatura é reduzida para 498°C. Isto ocorre devido aos defeitos e/ou às **NPs** presentes no material carbonáceo, que aumentam a reatividade local nas fitas de grafeno, levando a um descréscimo da temperatura de oxidação do carbono.^[163]

As amostras de **GONR** e **GONRSH** mostraram um primeiro evento de perda de massa referente à perda de água e, em seguida, entre 120-300°C, referente aos grupos oxigenados (epóxidos, cetonas e carboxilatos), produzindo CO, CO₂ e vapor.^[164] As perdas de massa nessa região para o **GONRSH** são significativamente mais baixas quando comparados ao **GONR**, indicando que diversos grupos oxigenados foram tiolados. O **GONRSH** revelou cerca de 6,5% de perda de massa referente aos grupos oxigenados, enquanto que o **GONR** teve uma perda de 23,5%. Ambas as amostras de **GONR** e **GONRSH** apresentaram perdas de massa entre 450-540°C referentes à oxidação do carbono.^[165] Além disso, foi possível observar um novo evento para o **GONRSH**, na região de 320-400°C, referente à perda de 54% de massa, atribuída à decomposição dos grupos CA presentes na estrutura.^[166]

Para o **rGNRAg**, a menor perda de massa na região de 240-340°C, em comparação com **GONR**, é consistente com a redução de alguns grupos oxigenados. De fato, o **rGONRSHAg** apresentou uma perda de massa ainda menor nesta região, principalmente devido à sua natureza quase totalmente reduzida e funcionalizada. O composto **rGONRSHAg** apresentou também menor perda de massa relacionada aos grupos tiol (4,0%) do que quando comparado ao anterior, **GONRSH**, presumivelmente devido às **Ag-NPs** covalentemente ligadas aos grupos tióis.

A massa residual final observada, significativa para os compósitos, é referente às **Ag-NPs**, que não se decompõem.^[167] Como esperado, a amostra de **rGNRAg** mostrou uma menor porcentagem residual de Ag (49,4%) do que **rGNRAg** (59,2%) e **rGONRSHAg** (87,2%). Uma vez que o último compósito possui tiol, possivelmente está recoberto de forma mais eficiente pelas **Ag-NPs**. A **TABELA 4** resume os detalhes das perdas de massa de todas as amostras apresentadas.

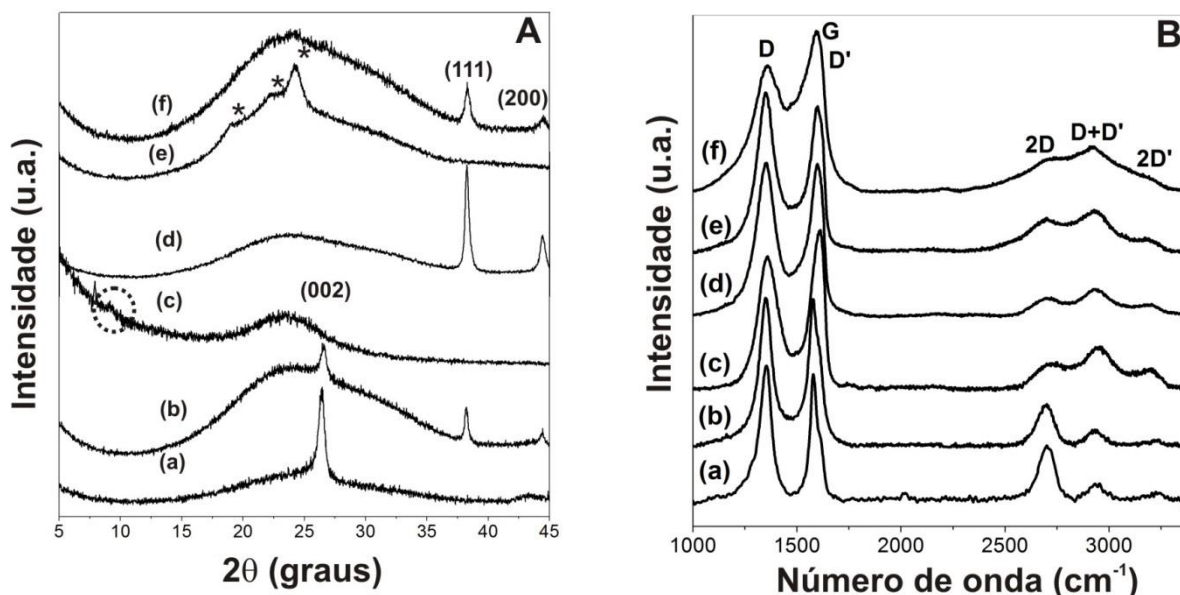
TABELA 4. Informações mais relevantes obtidas das análises de TGA.

	GNR	GONR	GONRSH	rGNRAg	rGONRAg	rGONRSHAg
T (°C)/	-	115-280 / 25,3	120-255 / 6,5	-	243-338 / 9,94	110-250 / 1,81
Perda de massa (%)	-	-	250-402 / 59,6	-	-	250-385 / 3,96
	480-750 / 98,9	285-560 / 68,1	410-595 / 39,6	335-668 / 35,5	340-578 / 28,6	383-600 / 6,62
% residual	1,0	0	0	49,4	59,2	87,2

Buscando verificar suas características estruturais, as amostras foram caracterizadas por DRX e espectroscopia Raman ($\lambda = 514,5$ nm) e os resultados estão apresentados na **FIGURA 22**. O difratograma do **GNR**, observado na **FIGURA 22A**, apresenta o pico típico de materiais grafiticos em $2\theta = 26,4^\circ$, referente ao plano (002) com uma distância interplanar $d_{002} = 3,37$ Å, que aumenta para $d_{002} = 3,75$ Å para o **GONR**, consistente com a inserção de grupos funcionais nas folhas das nanofitas. Além disso, um pico discreto observado em $9,2^\circ$ pode estar relacionado ao plano (002) do **GO**.^[168] A funcionalização do **GONR** mostrou diferenças significativas no difratograma, com o surgimento de três novos picos referentes às distâncias interplanares de 4,48; 4,00 e 3,68 Å, respectivamente, indicando que a funcionalização resulta em uma nova estrutura organizacional, o que está de acordo com resultados anteriores observados em nosso grupo.^[101]

Os difratogramas obtidos para os compósitos **rGONRAg** e **rGONRSHAg** são caracterizados pela ausência dos picos na região de $19,8$ à $24,2^\circ$, e pelo surgimento do pico em $38,2^\circ$ associado ao plano (111) da prata cúbica de face-centrada.^[169] Já observando o difratograma do **rGNRAg**, nota-se que o pico referente ao plano (002) do **GNR** permanece inalterado após a formação do compósito que, em adição, apresenta também o pico referente ao plano (111) da prata. Isso pode indicar que as **Ag-NPs** estão decorando a superfície das folhas de grafeno, ou seja, nesse caso não há ligação química formal, e sua estrutura em camadas não foi destruída.^[169]

FIGURA 22. (A) Difratoogramas de raios X e (B) espectros Raman ($\lambda = 514,5$ nm) obtidos das amostras (a) **GNR**, (b) **rGNRAg**, (c) **GONR**, (d) **rGONRAg**, (e) **GONRSH** e (f) **rGONRSHAg**.

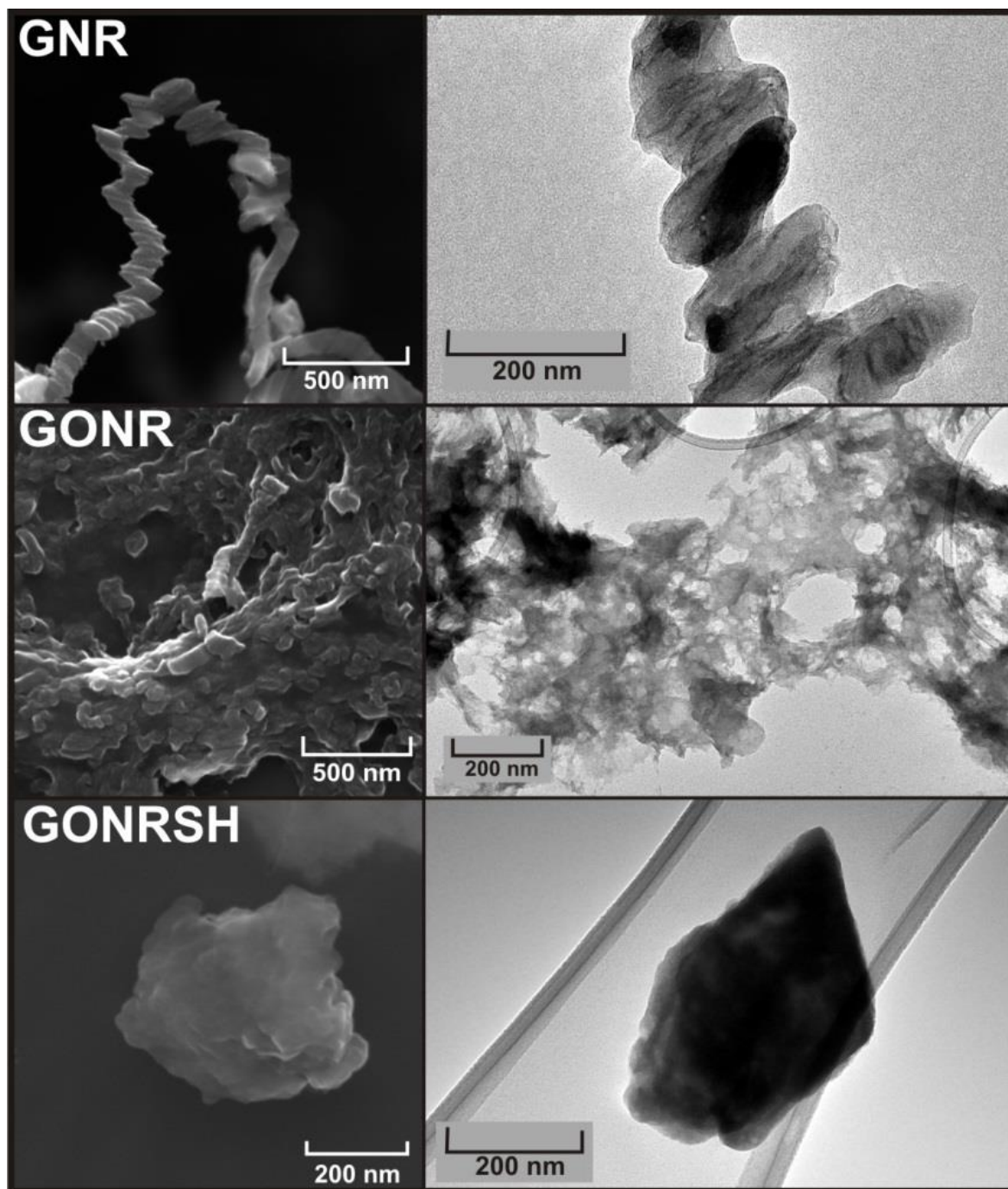


A **FIGURA 22B** apresenta os espectros Raman e evidencia, para todas amostras, as bandas caracterísitcas de material carbonáceo: banda D (~ 1350 cm^{-1}), atribuída à presença de defeitos e/ou efeitos de borda, e banda G (~ 1580 cm^{-1}), referente ao estiramento C=C na estrutura.^[170] Como o **GNR** apresenta elevada proporção de bordas, sua banda D exibe elevada intensidade.^[16] A razão da área integrada das bandas D e G (I_D/I_G) indica a desordem relativa presente na estrutura dos materiais e,^[171] quanto maior for essa razão, pode-se sugerir que maior é o grau de funcionalização do material (oxidação e tiolação). As razões I_D/I_G para **GNR**, **GONR** e **GONRSH** são 1,44; 2,04 e 2,73, respectivamente, evidenciando a funcionalização efetiva associada com defeitos na estrutura gráfica do material. Além disso, para **rGONRAg** e **rGONRSHAg** os valores de I_D/I_G aumentam continuamente e chegam até 3,48 para o último, indicando a formação dos nanocompósitos. Para o **rGNRAg**, no entanto, o valor encontrado é de 1,46, muito similar ao apresentado pelo **GNR**, indicando que a formação do compósito não induz defeitos estruturais no **GNR**, corroborando os dados previamente discutidos por DRX. As bandas menos intensas 2D (~ 2705 cm^{-1}), D+D' (~ 2950 cm^{-1}) e 2D' (~ 3220 cm^{-1}) podem também ser observadas, e são comumente encontradas nos espectros deste tipo de material.^[172] A banda 2D é característica de materiais gráficos e pode

ser diretamente relacionada à organização estrutural do plano bidimensional do grafeno.^[173]

Imagens de MET e MEV foram obtidas para todos materiais com o objetivo de caracterizar suas morfologias e avaliar o tamanho e distribuição das **Ag-NPs**. A **FIGURA 23** apresenta as imagens das amostras dos precursores.

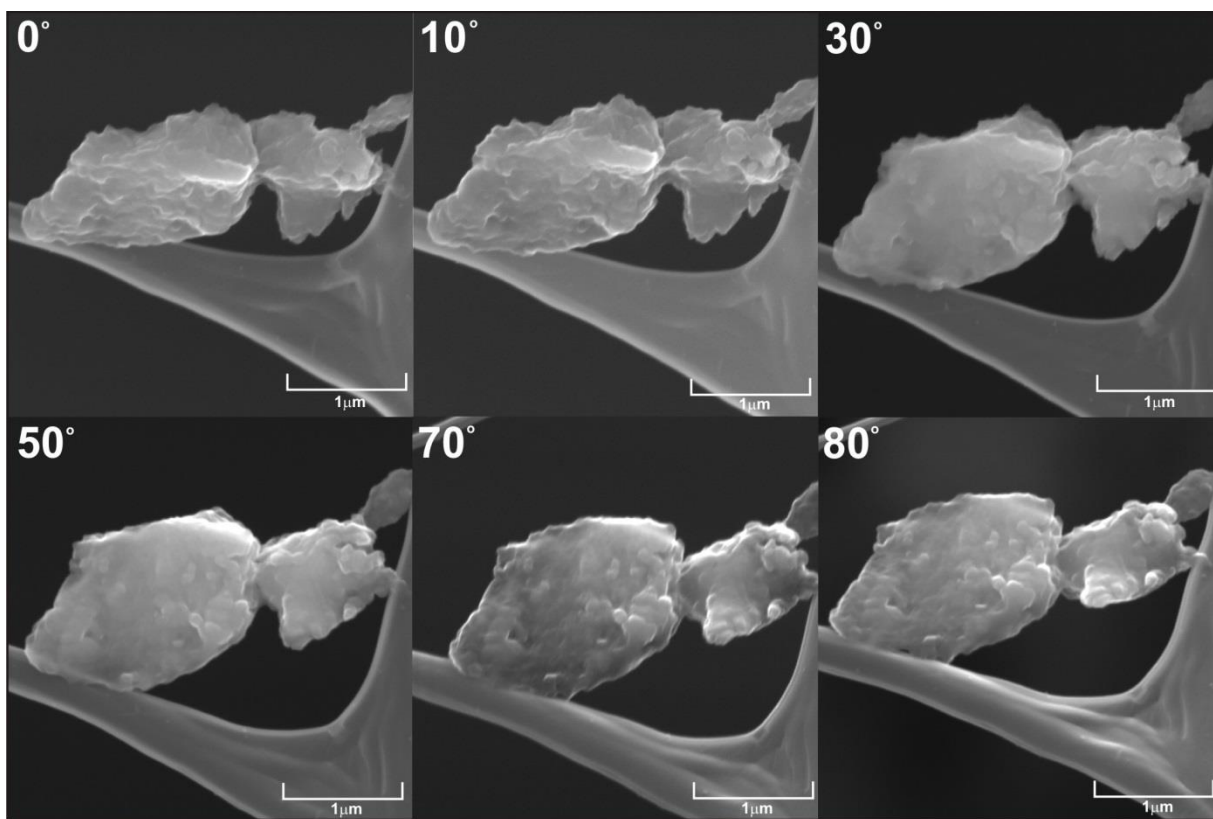
FIGURA 23. Imagens de MEV (esquerda) e MET (direita) das amostras **GNR**, **GONR** e **GONRSH**.



Para o **GNR**, as imagens de MEV e MET revelaram as características longitudinais das fitas de grafeno do tipo multi-camadas (até 30 camadas), com alguns micrômetros de comprimento e larguras variando entre 30 e 200 nm, como reportado previamente na literatura.^[16] Já a morfologia apresentada pelo **GONR** mostrou algumas variações com relação ao **GNR**, sendo possível notar a presença de folhas entrelaçadas e dobradas entre si. O **GONRSH**, surpreendentemente, apresentou uma estrutura facetada, confirmando a nova organização estrutural indicada pelos resultados de DRX.

Estudos topográficos adicionais foram realizados com o **GONRSH**, através da inclinação do substrato onde a amostra estava depositada, de modo a confirmar a característica tridimensional facetada do material. A **FIGURA 24** apresenta dois cubos de **GONRSH** vistos de diferentes perspectivas (de $\theta = 0^\circ$ à $\theta = 80^\circ$).

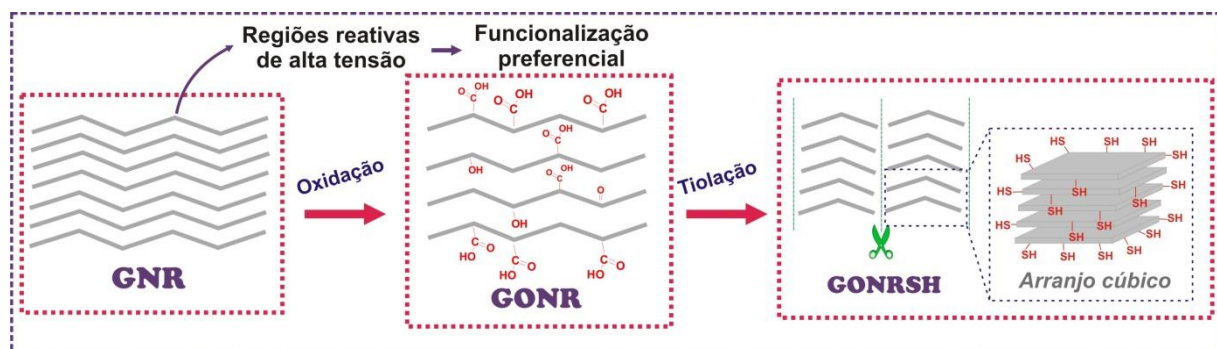
FIGURA 24. Imagens de MEV do **GONRSH** obtidas com a inclinação do substrato.



Com base nesses resultados, propomos o processo ilustrado na **FIGURA 25** para a formação do **GONRSH**. As **GNRs** possuem regiões reativas e instáveis

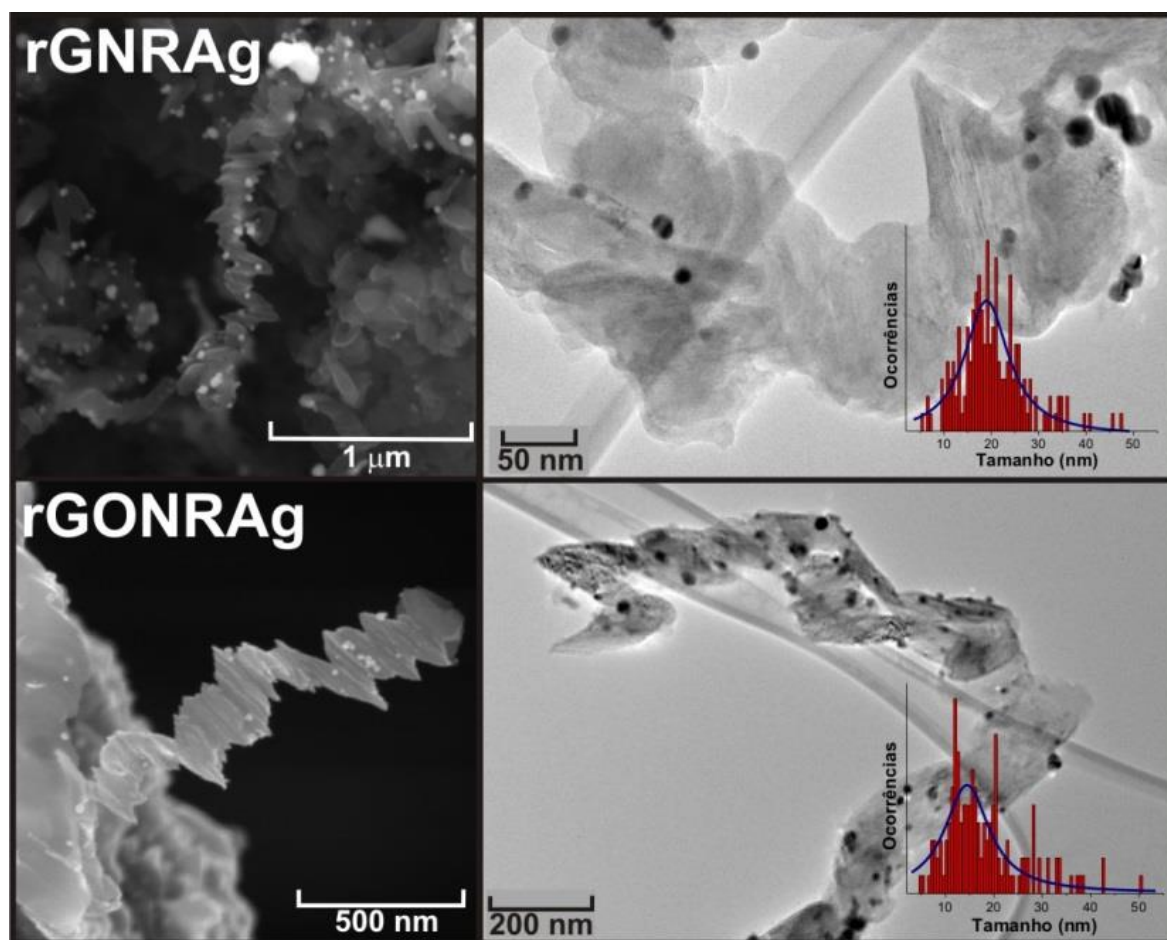
possivelmente devido à deformação dos estados de hibridização sp^2 .^[174, 175] Com a oxidação acontecendo principalmente nessas bordas (**GONR**), espera-se que após a tiolação (**GONRSH**), as fitas se rompam a pedaços quadráticos menores, e que com o empilhamento, organizações cúbicas sejam formadas.

FIGURA 25. Representação esquemática dos processos de oxidação e funcionalização das nanofitas.



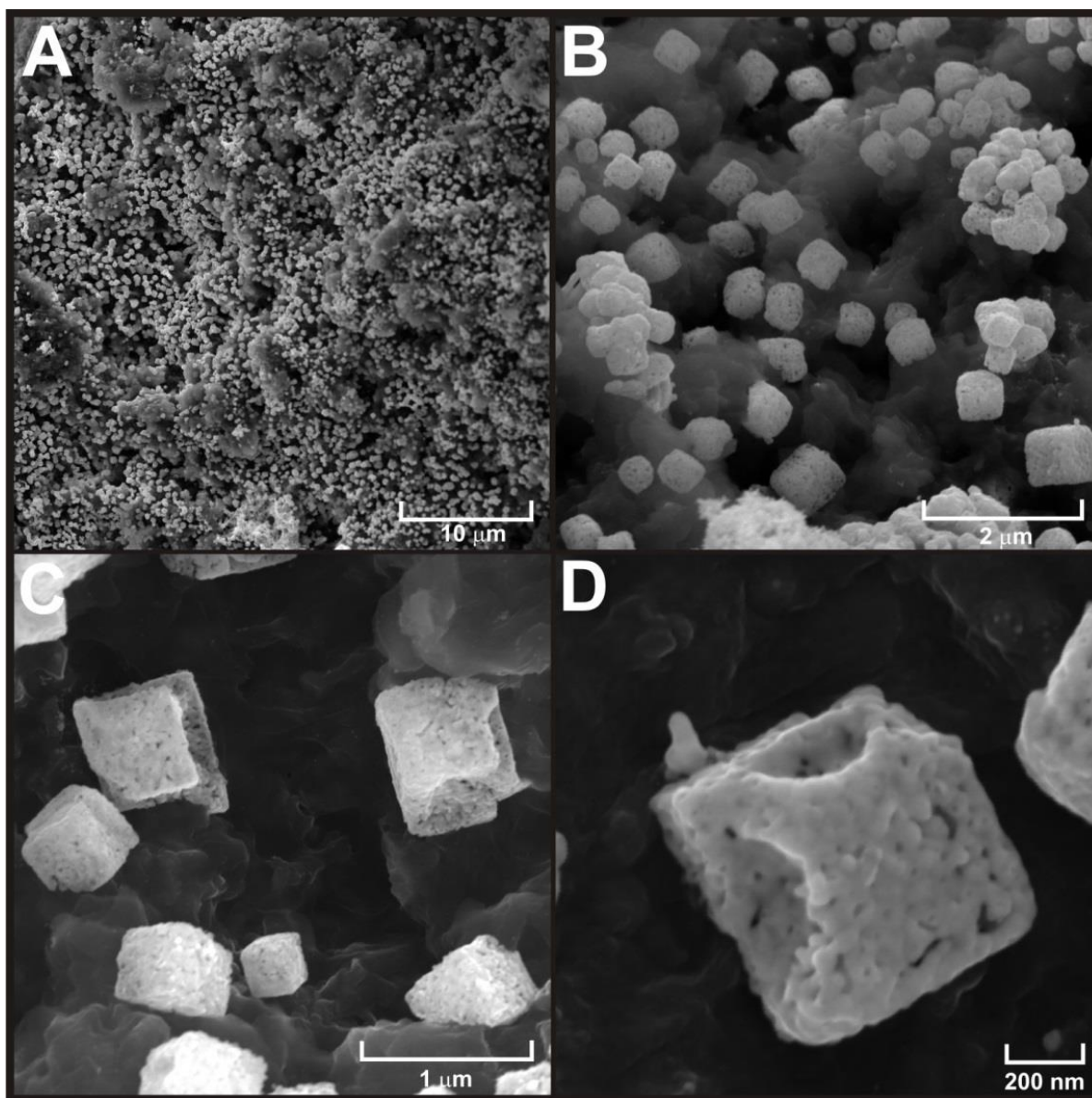
Com relação aos nanocompósitos, a **FIGURA 26** apresenta as imagens de MEV e MET das amostras **rGNRAg** e **rGONRAg**. Observa-se a presença de **NPs** esféricas recobrendo a superfície do **GNR** e **GONR**. O **rGONRAg** apresentou uma maior quantidade de **Ag-NPs** quando comparado ao **rGNRAg**, como indicado anteriormente pelas análises de TGA. Especificamente, as imagens de MET mostraram uma distribuição de tamanho mais estreita para o **rGONRAg**, com um tamanho médio de $14,4 \pm 0,5$ nm, em contraste ao de $19,1 \pm 0,4$ nm observado para **rGNRAg** (histogramas como *inset* na **FIGURA 26**). De fato, a presença de grupos oxigenados auxilia a estabilização das **NPs**,^[176] o que pode ser ainda mais efetivo com a funcionalização e obtenção de grupos tióis livres na estrutura do **GONR**.^[177]

FIGURA 26. Imagens de MEV (esquerda) e MET (direita) das amostras: **rGNRAg** e **rGONRAg**.



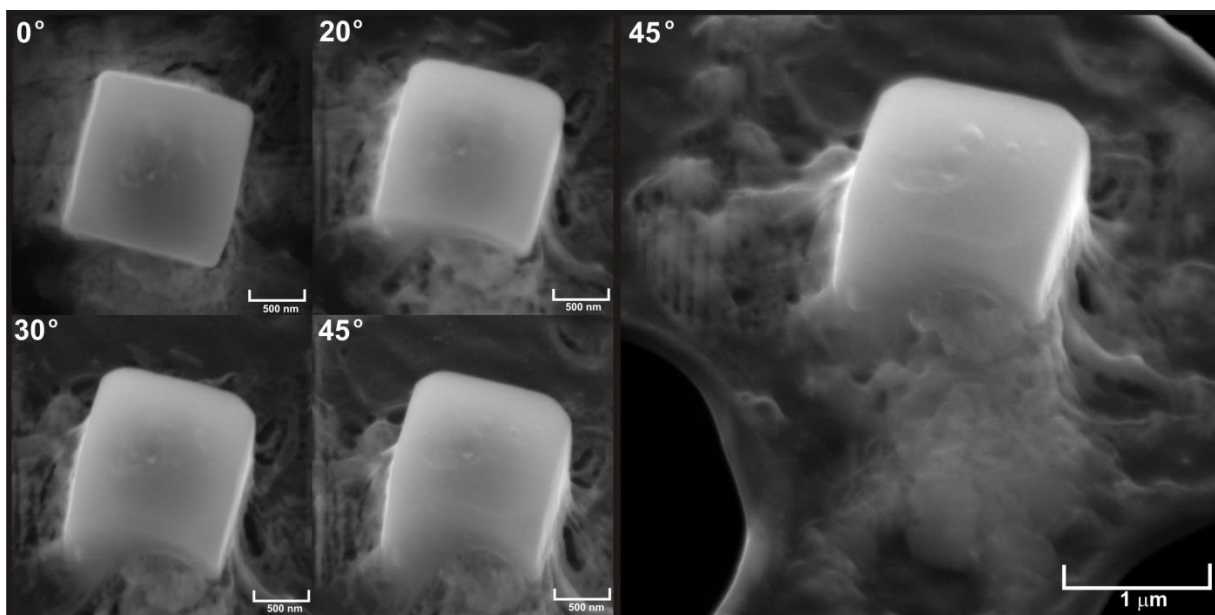
Curiosamente, observando o compósito **rGONRSHAg**, notamos a formação de estruturas aparentemente cúbicas, distribuídas homogeneamente por toda a amostra (**FIGURA 27A**). Quando observadas mais detalhadamente, verificamos que a amostra consiste de cubos majoritariamente simétricos (**FIGURA 27B**). Além disso, as imagens apresentadas na **FIGURA aQ27C-D** indicam que essas estruturas são formadas por diversas **Ag-NPs** esféricas menores, que de alguma forma se organizam cubicamente.

FIGURA 27. (A-D) Imagens de MEV da amostra **rGONRSHAg** com diferentes magnificações.



Com base nesses resultados, realizou-se também o estudo através da inclinação do substrato no MEV com a amostra de **rGONRSHAg**. Na **FIGURA 28** é possível verificar claramente, sob um $\theta = 45^\circ$, a morfologia cúbica e simétrica do nanocompósito funcionalizado.

FIGURA 28. Imagens de MEV do **rGONRSHAg** obtidas com a inclinação do substrato.



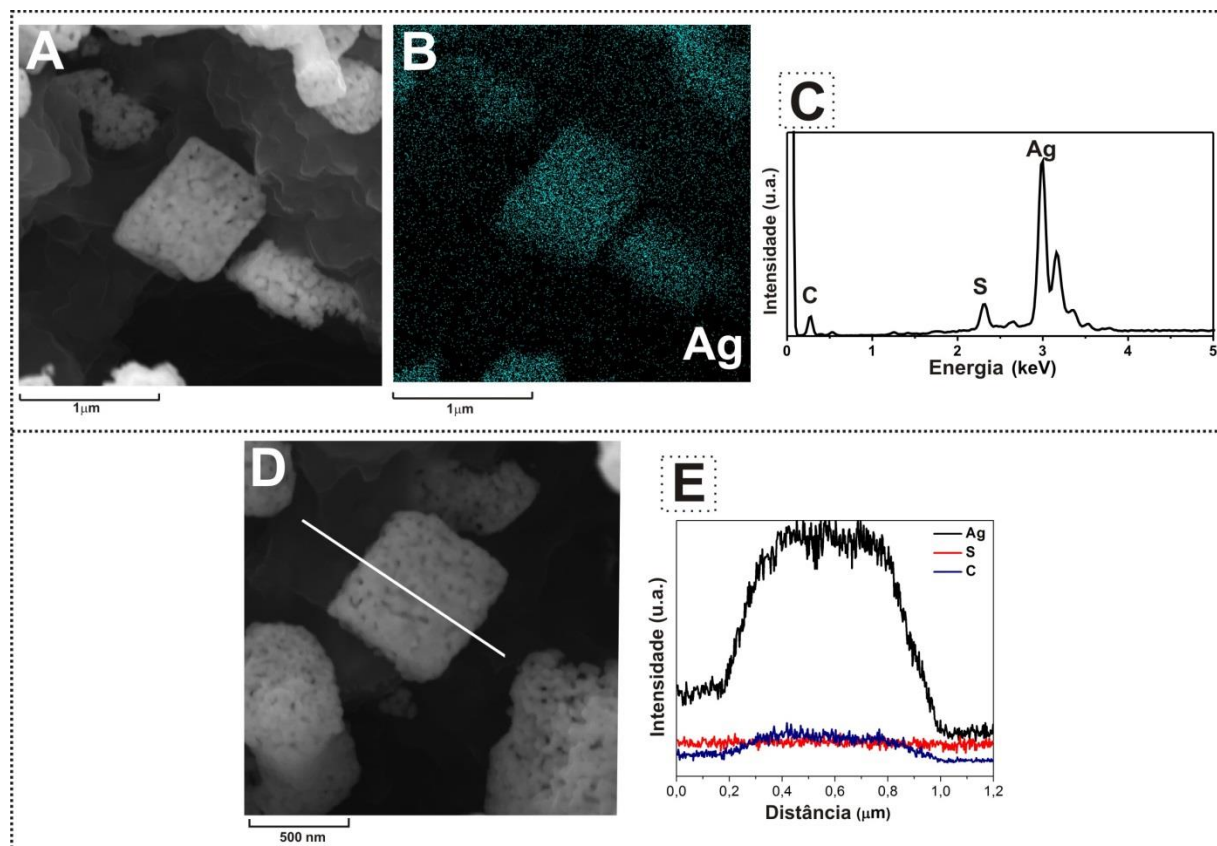
Desta forma, pode-se inferir que essa morfologia está de acordo com seu precursor quadrático (**GONRSH**) observado na **FIGURA 24**, e que o **GONRSH** pode estar desempenhando um papel de *template* para o controle das **NPs**, modulando a forma final cúbica do compósito. O ineditismo deste resultado, e desta proposta, motivou um estudo aprofundado com experimentos adicionais, visando elucidar o mecanismo de formação dos cubos neste nanocompósito.

4.1.2 Estudo mecanístico da formação do nanocompósito cúbico **rGONRSHAg**

Em busca de evidências dos estágios de crescimento dos cubos, desenvolveu-se um estudo variando o tempo de reação após a redução, variando-o entre 5, 20, 60 e 90 min (como descrito na parte experimental), levando aos nanocompósitos **rGONRSHAg5**, **rGONRSHAg20**, **rGONRSHAg60** e **rGONRSHAg90**, respectivamente. Difractogramas de raios x foram obtidos para todas as amostras, entretanto não estão apresentados, pois não foram observadas diferenças significativas entre eles.

Para determinar a composição dos cubos, a amostra mais homogênea (**rGONRSHAg90**) foi caracterizada por EDS e os resultados estão apresentados na **FIGURA 29**.

FIGURA 29. (A) Imagem MEV, (B) mapeamento elemental e (C) espectro correspondente apresentado com o (D-E) perfil de linha para a amostra **rGONRSHAg90**.

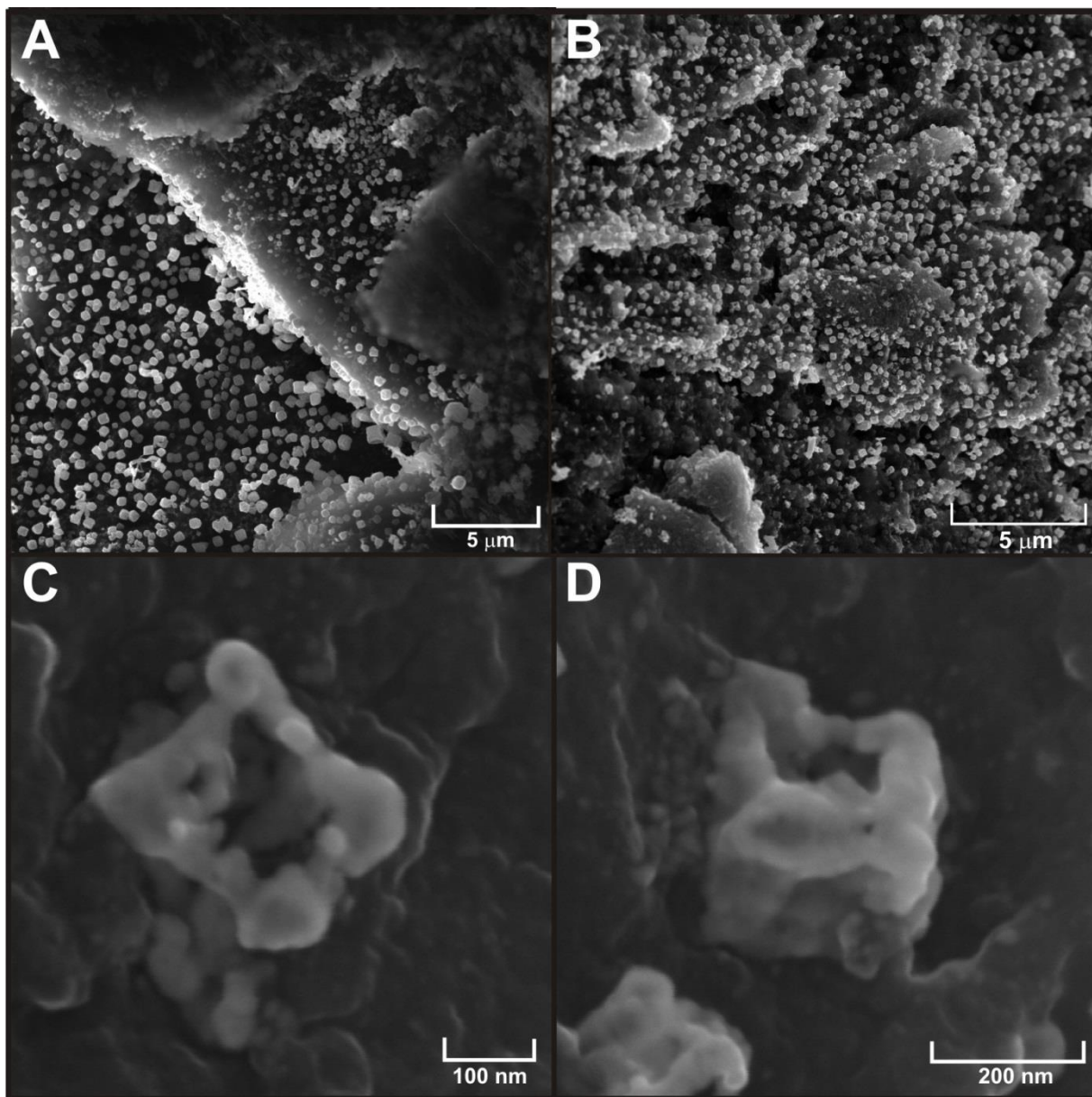


O espectro EDS apresentado na **FIGURA 29C** mostra picos referentes ao C, S e Ag. Além disso, o mapa elemental (**FIGURA 29B**) revela as **Ag-NPs** recobrimdo o *template*, verificada pela distribuição homogênea observada no perfil de linha da **FIGURA 29E**. Vale a pena notar, ainda, que o C segue um perfil similar à Ag, sugerindo que os cubos são compostos não apenas por **Ag-NPs**, mas também por material carbonáceo, como previamente sugerido com base no *template* **GONRSH**.

Para prosseguir com o estudo, consideramos que os grupos tióis estão principalmente localizados nas bordas das nanofitas, uma vez que nessas regiões se encontra a maior concentração de grupos carboxílicos no **GONR**, como ilustrado no esquema da **FIGURA 25**. Dessa forma, lembrando que metais interagem fortemente com o tiol, resultando em ligações metal-enxofre muito estáveis,^[178] espera-se que os íons Ag^+ preferencialmente cresçam nestas regiões. Buscando comprovar essa hipótese, na síntese do composto **rGONRSHAg90**, o material carbonáceo foi lavado repetidas vezes antes da adição de NaBH_4 , assegurando a eliminação do excesso

de Ag^+ do meio reacional. O material resultante, **rGONRSHAg90W**, está apresentado nas imagens de MEV da **FIGURA 30**.

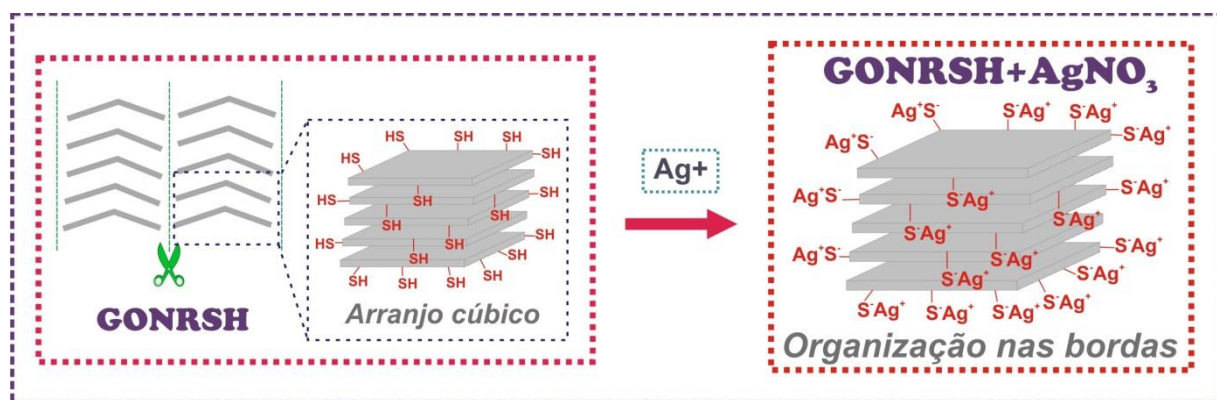
FIGURA 30. Imagens de MEV do **rGONRSHAg90W**.



As imagens do compósito **rGONRSHAg90W** (**FIGURA 30A-B**) retratam a obtenção de uma amostra mais homogênea, ou seja, majoritariamente constituída de cubos com menor quantidade de **NPs** em outros formatos ou aglomeradas. Além disso, a partir das imagens é possível identificar os estágios iniciais da formação dos cubos com algumas faces e bordas cobertas pelas **NPs** (**FIGURA 30C-D**). Isso

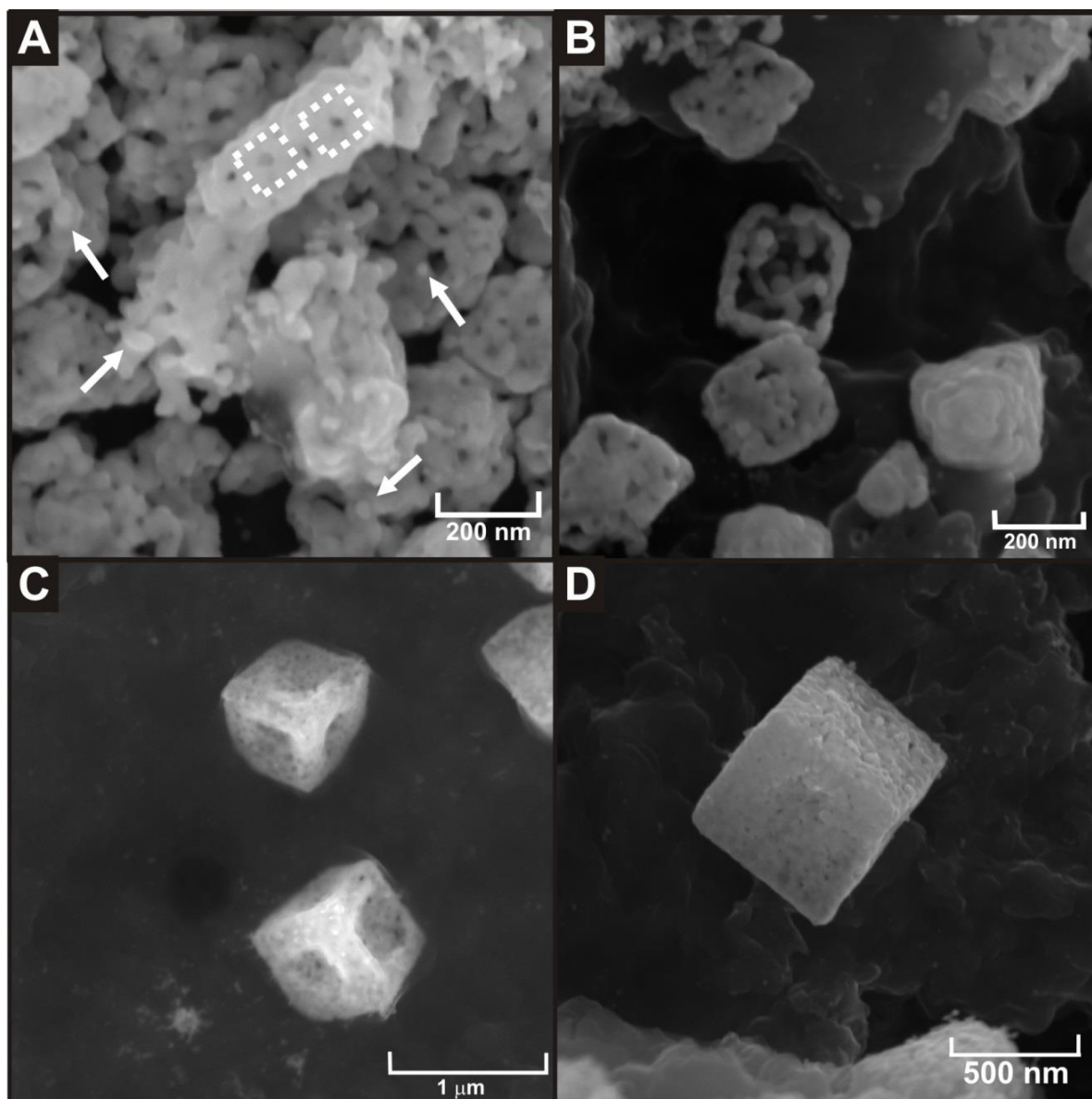
confirma que as **Ag-NPs** crescem preferencialmente nas bordas do *template* (**GONRSH**), possivelmente induzidas pelas fortes interações com os sítios tiolados, como ilustrado na **FIGURA 31**. Além disso, podemos concluir que os aglomerados existentes anteriormente, e não observados após as lavagens, são possivelmente referentes às **NPs** não ligadas covalentemente, confirmando o papel essencial dos grupos tióis na modulação da morfologia cúbica no nanocompósito (não observado com **GNR** e **GONR**).

FIGURA 31. Representação esquemática da interação entre os grupos tióis e íons Ag^+ .



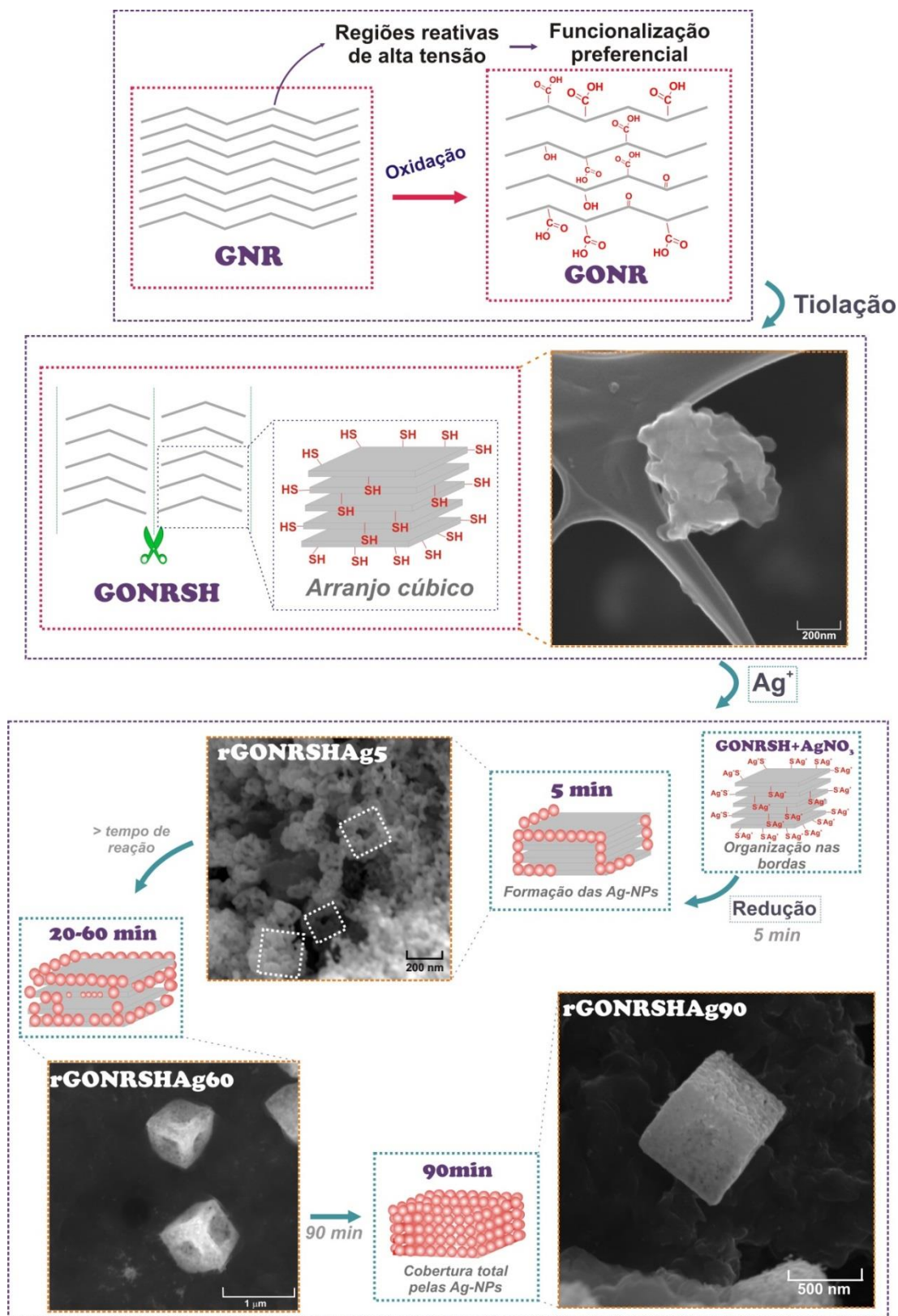
Por fim, apresentamos as imagens de MEV (**FIGURA 32A-D**) obtidas com as amostras resultantes do estudo da variação do tempo de reação, imprescindíveis para discriminar os estágios de crescimento dos cubos. O primeiro estágio consistiria da formação dos *templates* cúbicos de **GONRSH**, que se rompe a partes quadráticas menores, como discutido anteriormente e representado nas **FIGURA 23** e **FIGURA 25**. Com adição dos cátions Ag^+ , eles preferencialmente se localizariam nas bordas do **GONRSH**, onde os grupos tióis estão concentrados (**FIGURA 31**). Em seguida, a adição de NaBH_4 leva à formação dos nanocompósitos, e após 5 min de reação (**rGONRSHAg5**), **NPs** esféricas são formadas (flechas na **FIGURA 32A**), aglomeradas principalmente nas bordas do precursor com morfologia cúbica (quadrados pontilhados na **FIGURA 32A**). Para maiores tempos (20-60 min), uma grande quantidade de cubos incompletos foi observada, com destaque para **rGONRSHAg60** (**FIGURA 32B-C**). Finalmente, o nanocompósito **rGONRSHAg90** (**FIGURA 32D**) exibiu a maior quantidade de cubos (entre 100 e 700 nm de tamanho) uniformemente distribuídos pela amostra.

FIGURA 32. Imagens de MEV das amostras obtidas com o estudo da variação do tempo de reação: (A) rGONRSHAg5, (B) rGONRSHAg20, (C) rGONRSHAg60 e (D) rGONRSHAg90.



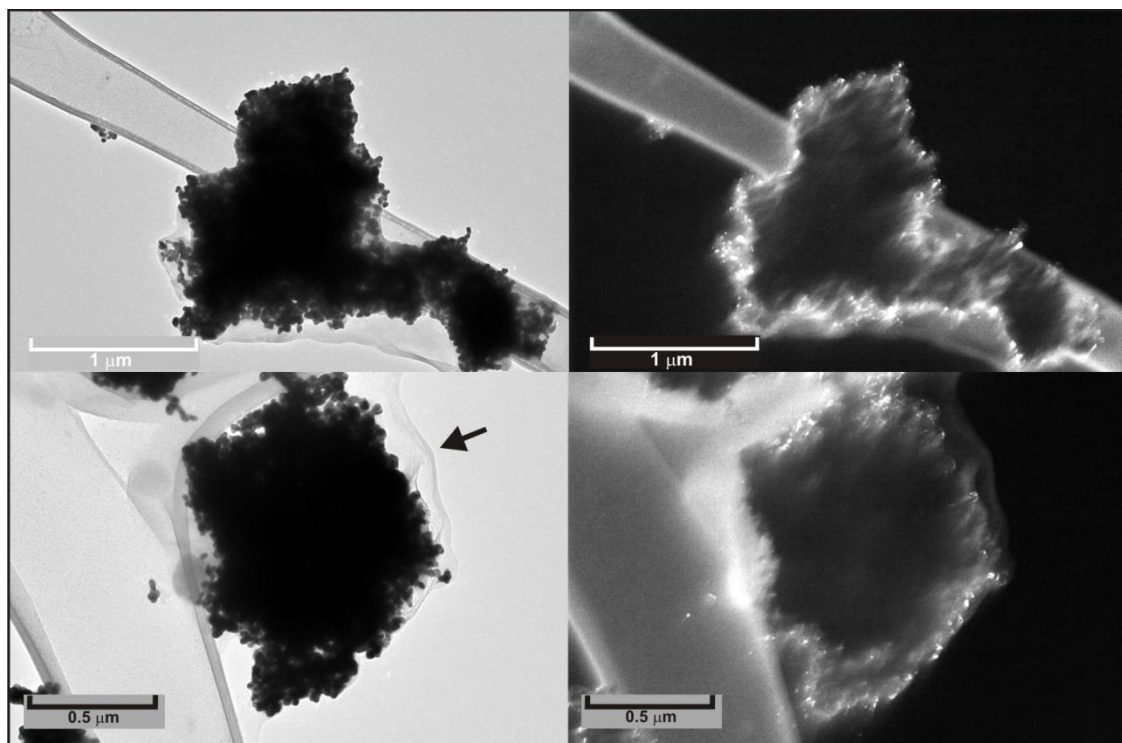
Considerando todos os resultados apresentados até o momento, foi possível propor um mecanismo para o crescimento dos cubos, esquematicamente representado na **FIGURA 33**.

FIGURA 33. Representação esquemática do mecanismo de formação do **rGONRSHAg**.



Estudos com MET também auxiliaram na confirmação do mecanismo proposto na **FIGURA 33**. Imagens de campo claro e escuro de alguns cubos da amostra **rGONRSHAg90** estão apresentadas na **FIGURA 34**, que evidencia a presença de folhas de carbono recobrindo as **Ag-NPs** (observe a flecha, **FIGURA 34A**), de acordo com os resultados de EDS (**FIGURA 29E**). As imagens de campo escuro revelam, surpreendentemente, que possivelmente a agregação de **NPs** nas bordas do cubo (**GONRSH**) ocorre através de um mecanismo orientado induzido pelos grupos tióis presentes nessas regiões. Nesse processo, as **NPs** crescem mantendo a orientação cristalográfica das partículas adjacentes.^[179]

FIGURA 34. Imagens de MET para **rGONRSHAg90**: à esquerda, campo claro e à direita, campo escuro.



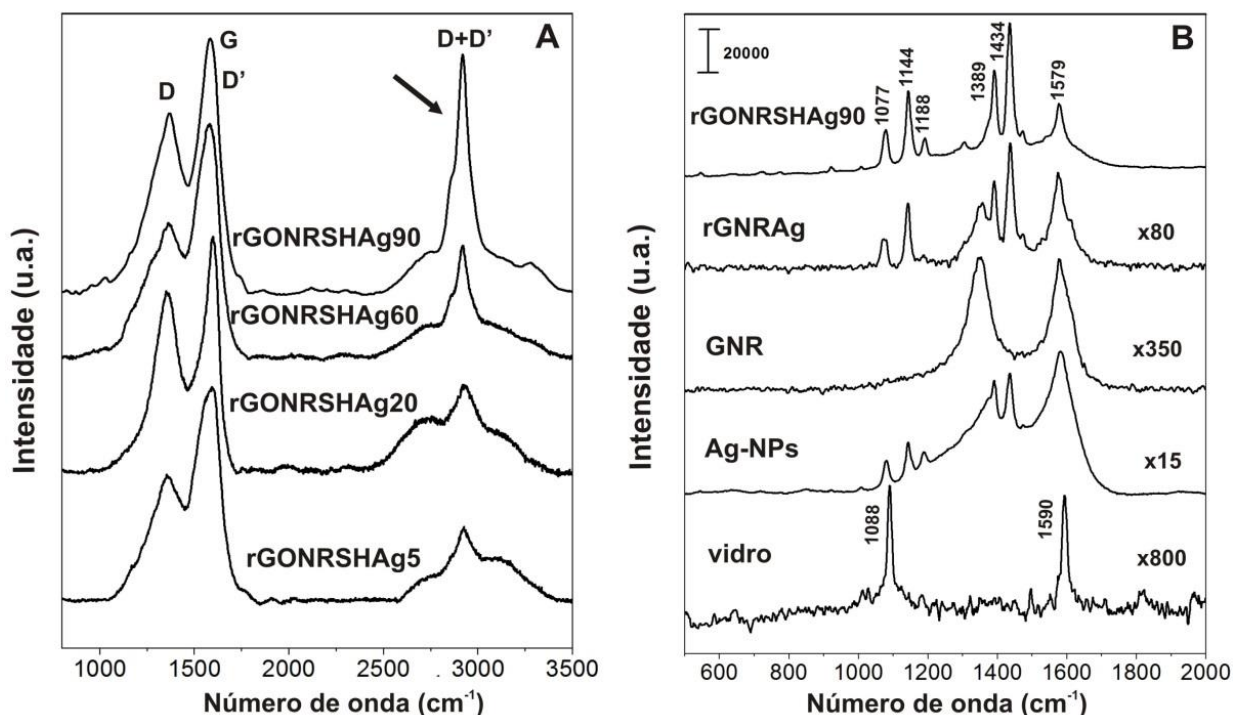
4.1.3 Efeito SERS

As amostras referentes aos estudos com diferentes tempos de reação foram também caracterizadas por espectroscopia Raman e os resultados podem ser observados na **FIGURA 35**. É possível verificar as bandas típicas desse tipo de material, já apresentadas na **FIGURA 22B**, com clara intensificação na região da banda D+D', principalmente para a amostra **rGONRSHAg90** (indicada por uma

flecha), que se desloca de 2940 cm^{-1} para 2920 cm^{-1} . Isso pode estar relacionado à detecção da banda da CA, em 2920 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico CH_2 .^[101] Essa intensificação possivelmente indica um efeito SERS.^[127]

Desta forma, avaliamos o desempenho dos compósitos **rGNRAg**, **rGONRAg** e **rGONRSHAg90** como substratos para detecção do **4-ATP** em vidro, apresentados na **FIGURA 35B**. Para fins comparativos, avaliou-se também apenas **GNR** e uma dispersão de **Ag-NPs**. O espectro para **rGONRAg** não apresentou efeito SERS, portanto não está apresentado. Isso se deve possivelmente à presença de **Ag-NPs** menores (**FIGURA 26**), que conhecidamente não apresentam efeito SERS pronunciado. Em geral, a intensidade SERS de **Ag-NPs** comumente aumenta com o tamanho da partícula, até um tamanho ótimo.^[180]

FIGURA 35. (A) Espectros Raman ($\lambda = 514,5\text{ nm}$) das amostras de **rGONRSHAg** com diferentes tempos de reação e (B) espectros SERS do **4-ATP** (1 mM) adsorvido nos substratos mencionados.



O espectro do **4-ATP** apenas sobre vidro (**FIGURA 35B**) apresenta bandas características em 1088 e 1590 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos C-S e C-C,^[180] respectivamente. Para o **GNR** estas bandas não foram observadas. Ao utilizar **Ag-NPs** e os nanocompósitos como substratos, podemos observar deslocamentos

e aumentos de intensidade das bandas típicas do **4-ATP**. As bandas observadas no espectro do **4-ATP** sólido, por exemplo, se deslocam para 1077 e 1579 cm^{-1} no nanocompósitos, que revela uma possível formação de ligações Ag-S entre os grupos tióis do adsorbato e a superfície das **Ag-NPs**.^[127] Além disso, é perceptível o aumento da intensidade das bandas, referentes a dois modos de simetria ativos: (i) simetria do tipo b_2 , centradas em 1144, 1389 e 1434 cm^{-1} , referentes a δCH e a combinação $\delta\text{CH} + \text{vCC}$ e $\text{vCC} + \delta\text{CH}$, respectivamente e (ii) simetria do tipo a_1 , que envolvem as bandas em 1077 e 1579 cm^{-1} . Enquanto o aumento da intensidade das bandas referentes ao modo a_1 indicam o aumento do campo eletromagnético entre as **NPs**,^[181] o aumento das bandas correspondentes ao modo b_2 podem envolver duas possíveis origens: a transferência de carga do metal para o adsorbato^[181] ou a formação do p,p'dimercaptoazobenzeno, resultante da dimerização do **4-ATP** na superfície metálica.^[182] Claramente, em comparação com o espectro obtido apenas sobre vidro, podemos concluir que houve uma maior intensificação das bandas com o **rGONRSHAg90**. Além disso, é possível detectar que o SERS neste caso envolve tanto mecanismos de transferência de carga quanto de efeito eletromagnético.

As atribuições das bandas indicadas nos espectros apresentados estão sumarizadas na **TABELA 5**.

TABELA 5. Atribuições das bandas do **4-ATP** observadas nos espectros Raman apresentados.^[183-187]

Posição bandas do 4-ATP (cm^{-1})	Atribuições
1077	vCS
1088	vCS
1144	δCH
1188	δCH
1300	$\text{vCC} + \delta\text{CH}$
1389	$\delta\text{CH} + \text{vCC}$
1434	$\text{vCC} + \delta\text{CH}$
1579	vCC
1590	vCC

Para avaliar de forma mais eficiente a atividade SERS obtida com o nanocompósito, o EF foi calculado de acordo com a fórmula descrita no item 3.4.2.^[155] Neste caso, os valores de EF encontrados com o uso dos nanocompósitos **rGNRAg** e **rGONRSHAg90** como substratos foram, respectivamente, $2,8 \times 10^3$ e $3,3 \times 10^4$. Desta forma, o compósito que apresentou a melhor intensificação SERS frente ao adsorbato foi a amostra com estruturas cúbicas, possivelmente onde as junções entre as partículas funcionam como '*hot spots*', resultando em um espalhamento Raman mais eficiente.^[188]

4.2 FILMES DE GO FUNCIONALIZADO

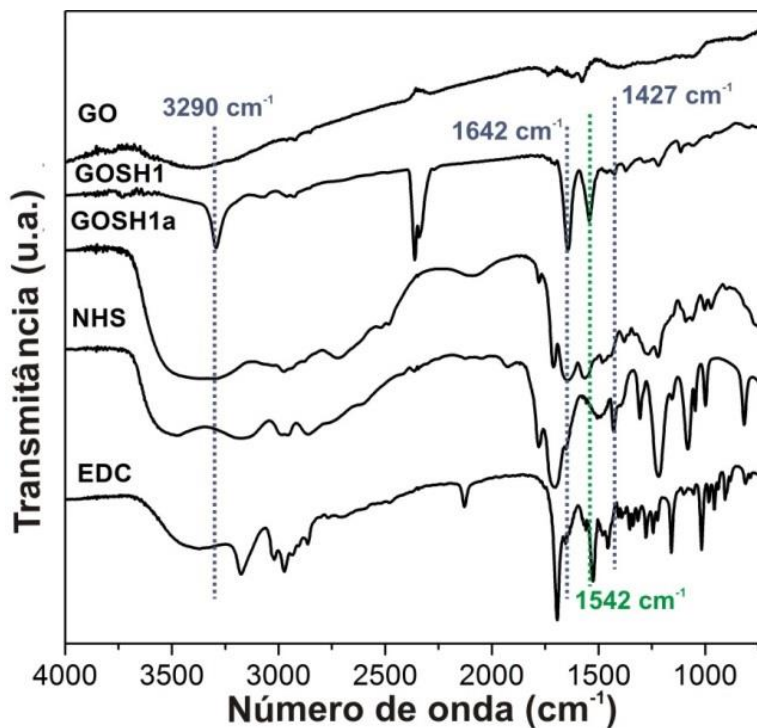
Esta seção corresponde à continuação do trabalho desenvolvido previamente por esta mesma autora^[101] e envolve a obtenção de filmes finos de **GO** funcionalizado com CA. Nosso grupo utiliza a rota interfacial^[82] para o preparo de filmes finos, que exige que o material de interesse esteja disperso em um de dois líquidos imiscíveis. Estudos de dispersão do **GOSH** na forma de pó foram realizados e nenhum resultado satisfatório foi obtido, o que não possibilitou a obtenção de filmes homogêneos através da metodologia já dominada pelo grupo. Desta forma, variações nesta rota foram desenvolvidas na tentativa de driblar esta limitação. Como previamente descrito na parte experimental, duas rotas diferentes foram testadas, que resultaram nos materiais intitulados **GOSH1** e **GOSH2**.

4.2.1 Caracterização do filme obtido pela funcionalização durante reação interfacial (rota 1 – GOSH1)

O filme **GOSH1** foi obtido através de uma reação interfacial, em uma única etapa de síntese. A **FIGURA 18** (ver metodologia) mostra uma representação do balão após o término da reação, no qual observa-se a formação de uma emulsão na parte superior. Ao ser adicionada a um béquer contendo água, essa emulsão é quebrada e o filme forma-se na superfície. Inicialmente, algumas caracterizações foram realizadas com o objetivo de confirmar a funcionalização do filme formado, além de verificar a constituição da parte aquosa (**GOSH1a**) antes da lavagem. Para

efeito de comparação, estão apresentados também os resultados relacionados ao filme de **GO**, obtido como descrito na **FIGURA 19**. A **FIGURA 36** apresenta os espectros FTIR das amostras e reagentes utilizados na síntese.

FIGURA 36. Espectros FTIR (700 à 4000 cm^{-1}) das amostras e dos reagentes utilizados na síntese.



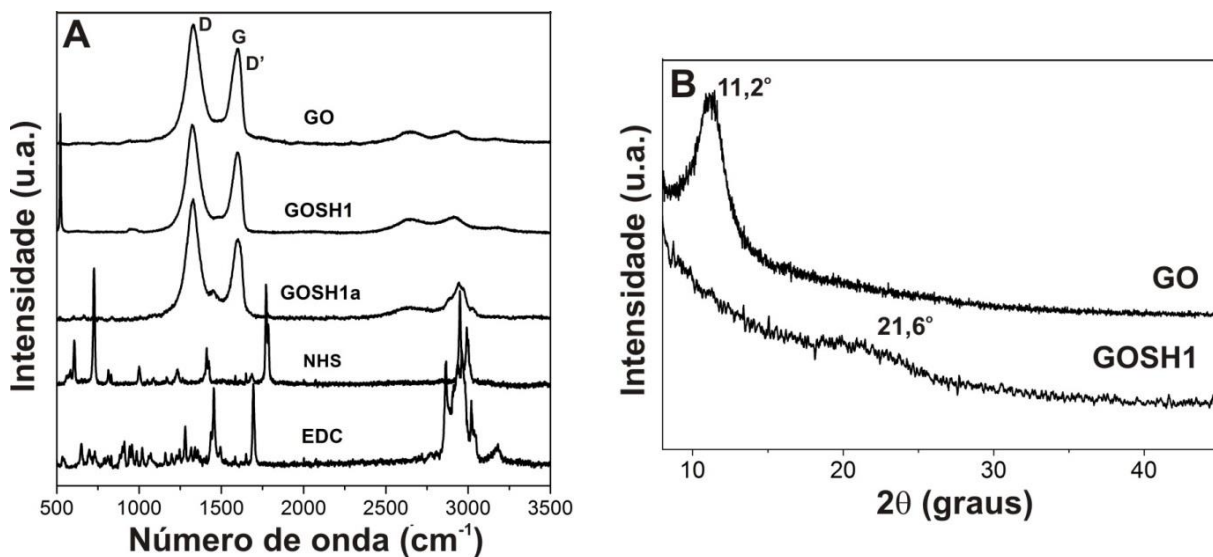
O espectro do **GO** mostra a presença de uma série de bandas referentes a modos de estiramento e deformação resultantes do processo de oxidação do grafite: grupos oxigenados, O-H (3434 cm^{-1}) e C=O de ácido carboxílico (1737 cm^{-1}), e $\delta\text{H}_2\text{O}$ (1637 cm^{-1}). Outras bandas podem ainda ser observadas, referentes à $\nu\text{C-O-C}$ de epóxidos (1217 cm^{-1}), $\nu\text{C-O}$ de grupos alcóxi (1065 cm^{-1}) e $\delta\text{C-OH}$ em 1388 cm^{-1} .^[189, 190] Já no espectro do **GOSH1**, nota-se o desaparecimento da banda em 1737 cm^{-1} e o aparecimento, em 1642 cm^{-1} , da banda referente ao C=O de amidas. Além disso, outras bandas relacionadas à funcionalização surgiram: deformação N-H (1542 cm^{-1}), C-N (1427 cm^{-1}) e estiramento N-H de amida em 3290 cm^{-1} ,^[191, 192] que confirmam a obtenção de um filme de **GO** covalentemente funcionalizado.

É interessante notar também que bandas referentes à ligação amidica formada não estão presentes no **GOSH1a**. Além disso, é possível identificar uma similaridade nos espectros da fase aquosa e dos reagentes EDC e NHS, indicando

que todo o **GO** funcionalizado covalentemente durante a reação migra para emulsão, restando apenas o material que não reagiu na fase aquosa **GOSH1a**.

A **FIGURA 37** apresenta os espectros Raman obtidos para as mesmas amostras, bem como os difratogramas de raios X dos filmes de **GO** e **GOSH1**.

FIGURA 37. (A) Espectros Raman (500 a 3500 cm^{-1} , $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) e (B) difratogramas de raios X (modo ângulo rasante) dos filmes de **GO** e **GOSH1**.

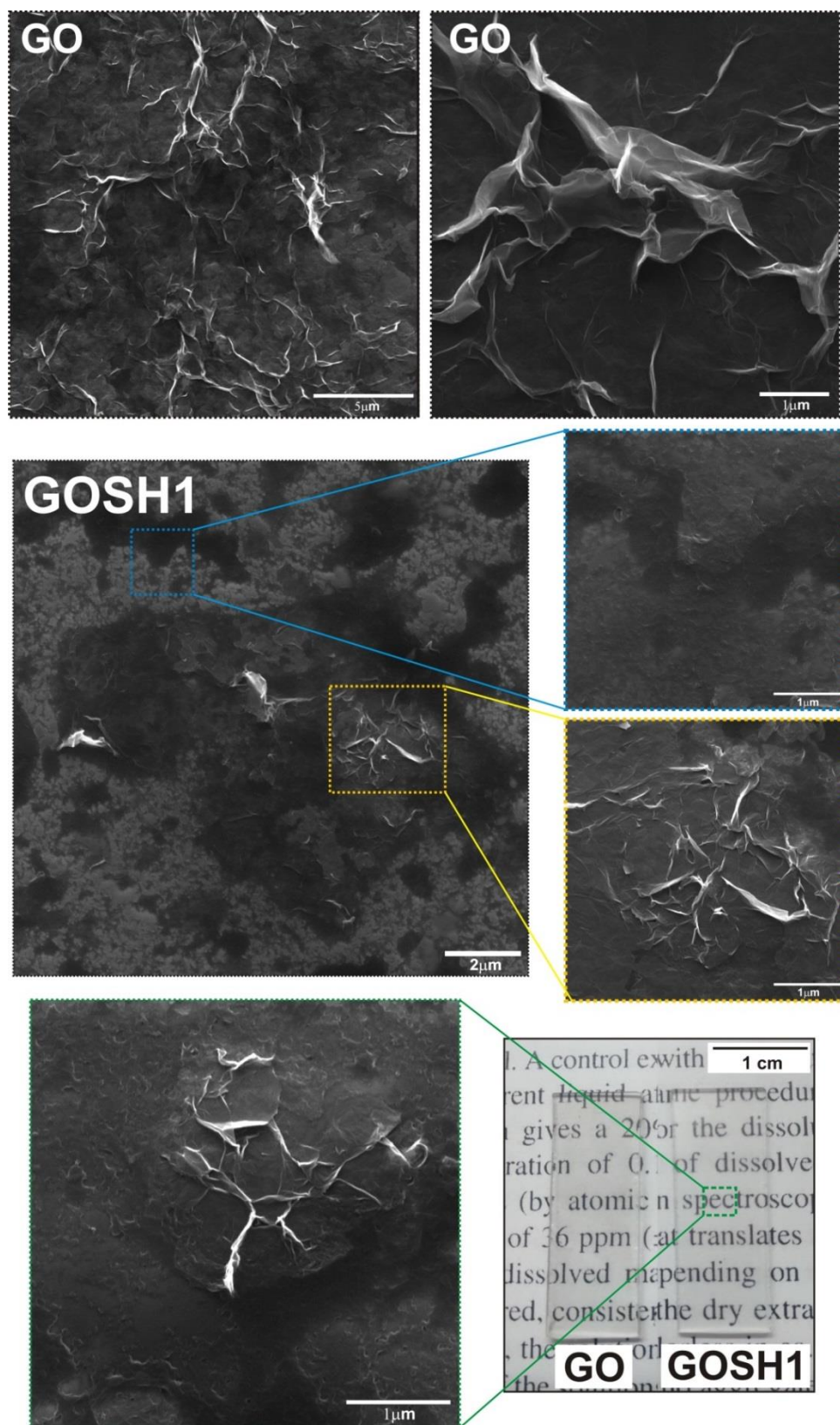


Na **FIGURA 37A**, para o **GO**, observa-se as bandas típicas de materiais gráfiticos, já apresentadas anteriormente: banda D em $\sim 1326 \text{ cm}^{-1}$, banda G em $\sim 1586 \text{ cm}^{-1}$, e banda D' em $\sim 1609 \text{ cm}^{-1}$. A razão I_D/I_G também foi calculada neste caso, comparando-se **GO** e **GOSH1**, há um aumento da razão I_D/I_G de 3,18 para 3,54, evidenciando a funcionalização efetiva com CA. Além disso, o espectro do **GOSH1a** apresenta bandas características do EDC e NHS (não observadas no **GOSH1**), corroborando com os dados de FTIR.

A **FIGURA 37B** apresenta os difratogramas dos filmes obtidos, onde observa-se o pico em $11,2^\circ$, referente à $d_{002} = 7,89 \text{ \AA}$, característico do **GO**,^[168] e sua ausência no material funcionalizado. Possivelmente, isso indica uma ruptura total na organização inicial do **GO**, confirmado pelo aparecimento de um novo pico alargado referente a uma distância interplanar de $4,11 \text{ \AA}$, que sugere uma nova organização estrutural do material, como já verificado anteriormente.^[101]

As fotografias dos filmes depositados sobre vidro, bem como suas imagens de MEV, estão apresentadas na **FIGURA 38**.

FIGURA 38. Imagens de MEV e fotografia dos filmes obtidos.



A partir da **FIGURA 38** é possível observar que filmes transparentes, homogêneos e contínuos foram obtidos. O filme de **GO** apresentou folhas típicas amassadas e dobradas, características apresentadas também por seu derivado, **GOSH1**, que além disso mostrou regiões mais espessas, aparentemente com mais folhas empilhadas (regiões mais escuras observadas nas **FIGURA 38**), confirmando a proposta da formação de outra organização estrutural com a funcionalização.

A próxima etapa do trabalho envolvendo o filme obtido pela rota 1 foi o uso do **GOSH1** na síntese de um nanocompósito com **Ag-NPs**, que resultou no filme **rGOSH1Ag**.

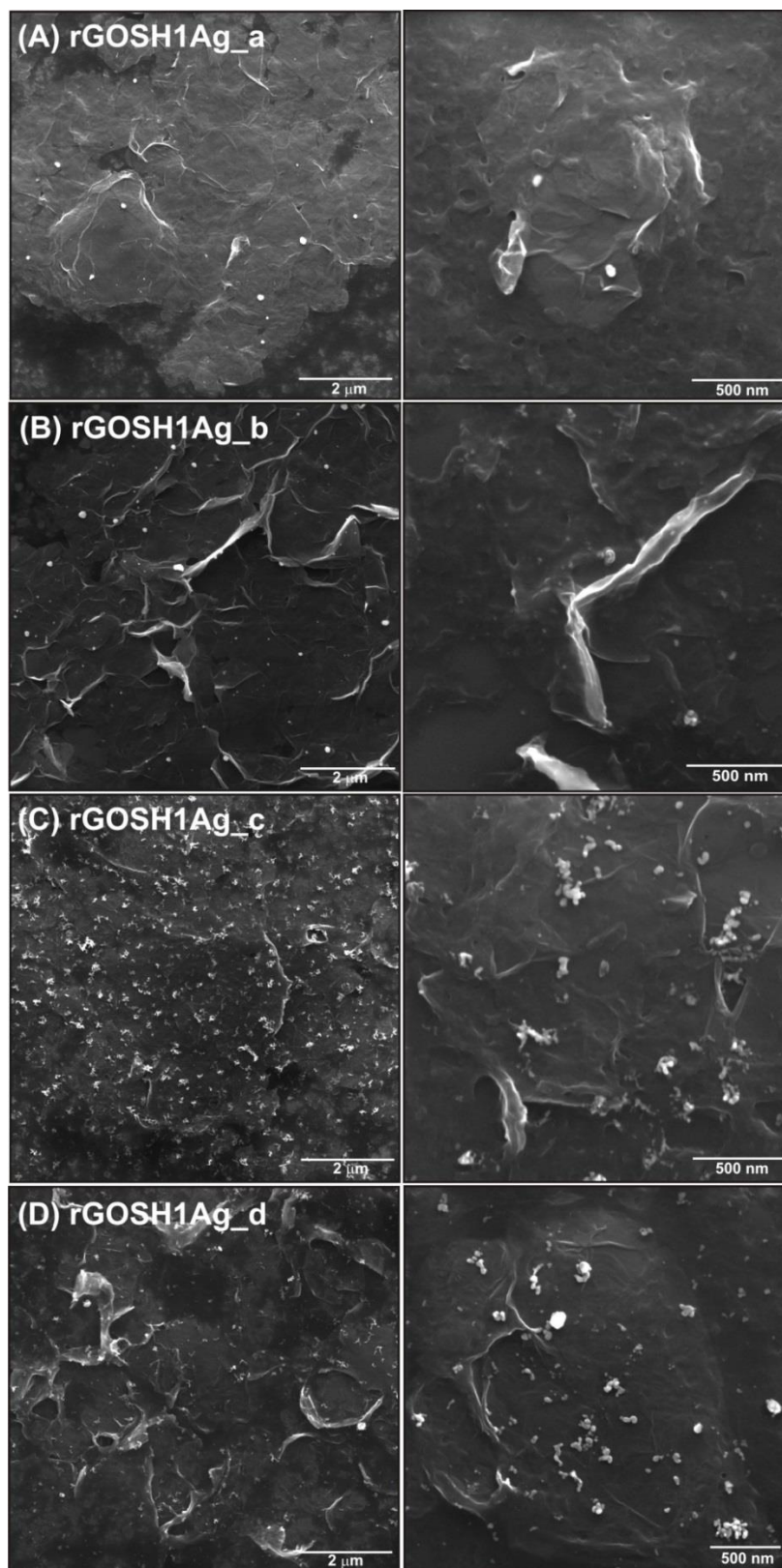
4.2.2 Caracterização do filme rGOSH1Ag

Os objetivos desta etapa do trabalho se resumiram a (i) síntese do nanocompósito **rGOSH1Ag** de forma simples e inovadora, obtido diretamente a partir do filme **GOSH1** imerso em uma solução de Ag^+ , com o uso do aparato ilustrado na fotografia da **FIGURA 19**, e (ii) aplicação do nanocompósito em medidas de intensificação SERS, apresentada na seção 4.3.

Desta forma, as sínteses foram realizadas variando-se o tempo de reação e a concentração de Ag^+ utilizada, conforme detalhado no procedimento experimental (**TABELA 2**). Visando a viabilidade para aplicação como substrato SERS, as amostras foram caracterizadas inicialmente apenas por MEV, buscando encontrar o filme com as melhores características para esse fim: **NPs** com tamanho ótimo, lembrando que comumente há um aumento da intensidade SERS com o aumento do tamanho das partículas,^[193] e com **NPs** levemente aglomeradas, de modo a haver regiões de junção (*hot spot*) que resultam em uma maior eficiência de detecção.^[123] As imagens de MEV obtidas para as amostras estão apresentadas na **FIGURA 39**.

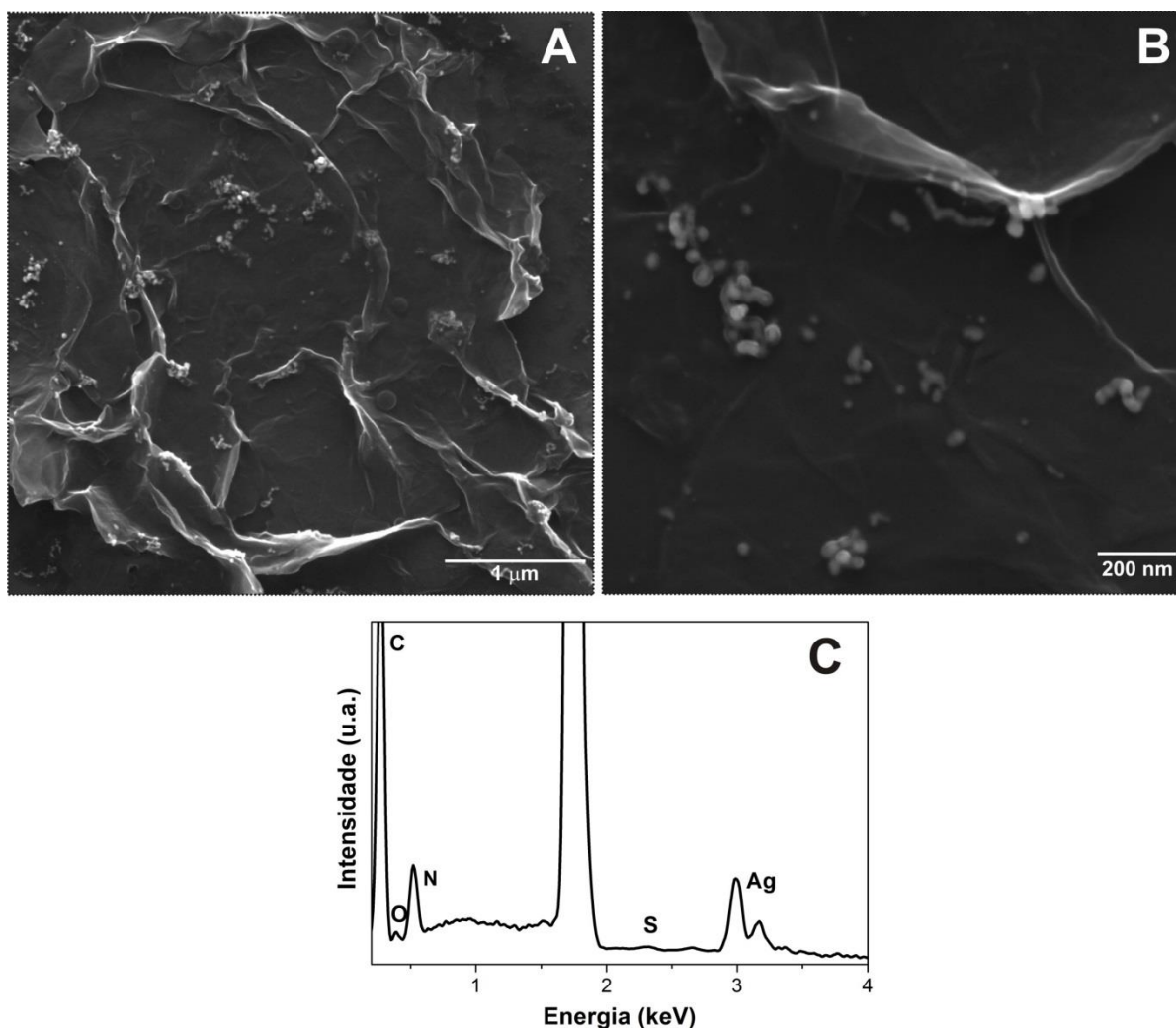
Primeiramente, dois tempos de reação foram adotados com a mesma concentração de Ag^+ . Pelas imagens apresentadas na **FIGURA 39A-B** conclui-se que poucas **NPs** ficaram depositadas na superfície de ambos os filmes, entretanto, o **rGOSH1Ag_a** (menor t_1 – 3h) apresentou uma quantidade ainda menor quando comparado ao **rGOSH1Ag_b** (maior t_1 – 6h). Sendo assim, optou-se por aumentar a concentração de Ag^+ e manter o maior tempo de reação.

FIGURA 39. Imagens de MEV dos nanocompósitos **rGOSH1Ag**: (A) $t_1 = 3\text{h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-6}\text{ M}$, (B) $t_1 = 6\text{h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-6}\text{ M}$, (C) $t_1 = 6\text{h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-5}\text{ M}$ e (D) $t_1 = 6\text{h}$ e $[\text{Ag}^+] = 4,86 \times 10^{-4}\text{ M}$.



As imagens da **FIGURA 39C-D** mostram uma maior quantidade de **NPs** sobre os filmes, entretanto, diferentemente distribuídas sobre os mesmos: enquanto o **rGOSH1Ag_c** apresentou partículas homogeneamente distribuídas sobre a amostra, o **rGOSH1Ag_d** apresentou algumas regiões com elevada concentração de **NP** e outras, sem partícula alguma. Nesse contexto, optou-se pelo uso do filme **rGOSH1Ag_c** como substrato SERS. A **FIGURA 40** apresenta imagem MEV do nanocompósito escolhido (**rGOSH1Ag_c**) e seu espectro EDS correspondente.

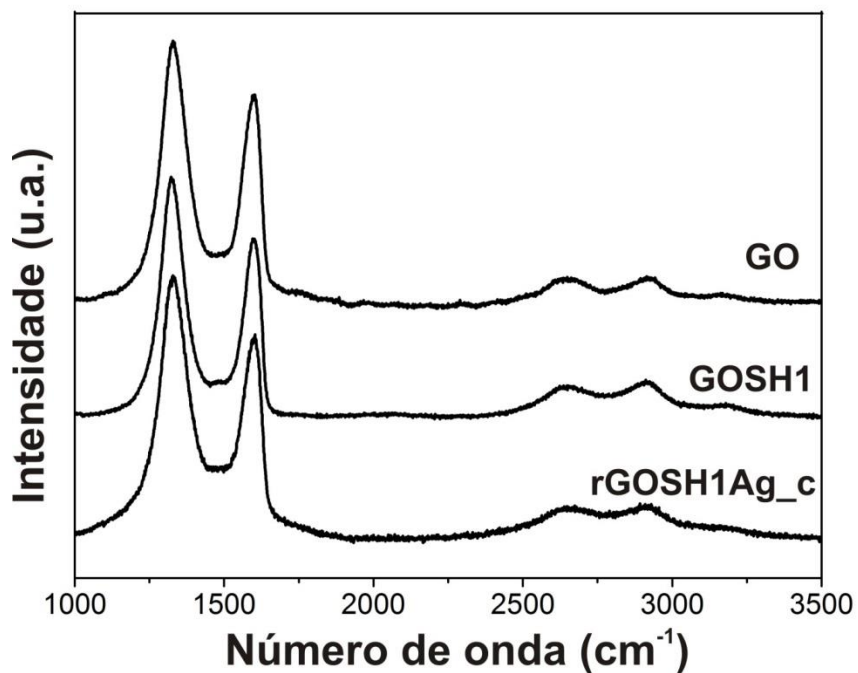
FIGURA 40. (A-B) Imagens MEV e (C) espectro EDS da amostra **rGOSH1Ag_c**.



O espectro EDS, apresentado juntamente com sua respectiva imagem de MEV, mostra picos referentes ao C, S e Ag e comprova a obtenção bem sucedida do nanocompósito com **Ag-NPs** obtido diretamente do filme fino de **GO** funcionalizado.

A **FIGURA 41** apresenta o espectro Raman do nanocompósito juntamente com os espectros já apresentados do **GO** e **GOSH1** para fins comparativos.

FIGURA 41. Espectros Raman ($\lambda = 632,8$ nm) das amostras **GO**, **GOSH1** e **rGOSH1Ag_c**.

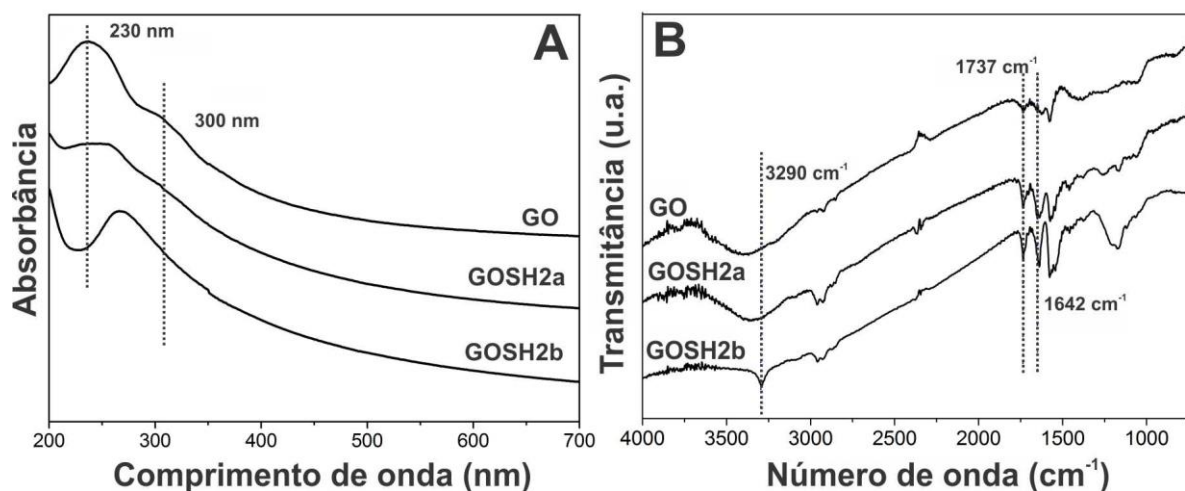


No espectro apresentado observam-se as bandas características de materiais gráfiticos, já descritas anteriormente (bandas D, G e D') e, a partir delas, foi possível encontrar o valor de I_D/I_G igual a 3,67 para **rGOSH1Ag_c**, maior que os descritos para seus precursores: **GO** $_{I_D/I_G} = 3,18$ e **GOSH1** $_{I_D/I_G} = 3,54$, confirmando a modificação gradativa do material.

4.2.3 Caracterização do filme obtido pela funcionalização direta após obtenção do filme interfacial (GOSH2 - rota 2)

O filme **GOSH2** foi obtido através da reação direta no filme de **GO** já depositado em um substrato. Inicialmente, os filmes foram caracterizados pelas espectroscopias UV-Vis e FTIR (**FIGURA 42**) para confirmar a funcionalização.

FIGURA 42. (A) Espectros UV-Vis e (B) FTIR dos filmes de **GO**, **GOSH2a** e **GOSH2b**.



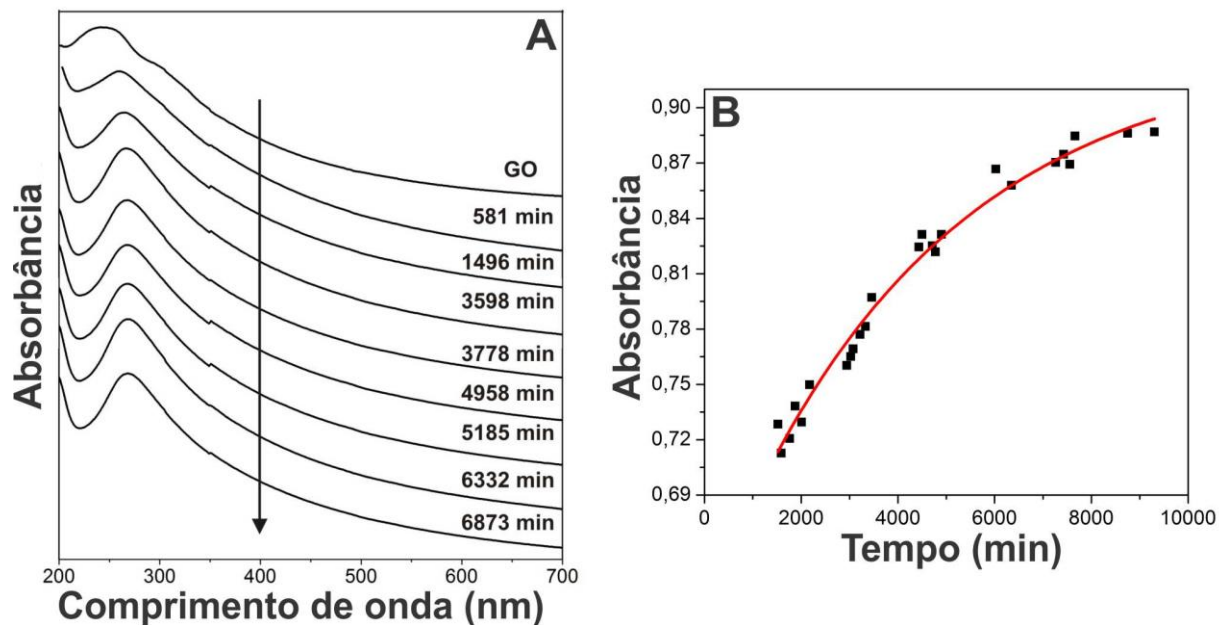
O espectro UV-Vis do **GO**, apresentado na **FIGURA 42A**, mostra as bandas em aproximadamente 230 e 300 nm, referentes aos máximos das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C–C aromáticos e $n \rightarrow \pi^*$ de ligações C=O, respectivamente.^[194] Com relação aos espectros das reações de funcionalização, tem-se que com menor tempo de reação testado (t_1 = EDC/NHS: 2h em banho de gelo + 2h à temperatura ambiente, CA: 12h), a amostra **GOSH2a** não resultou em mudanças consideráveis (UV-Vis e FTIR) quando comparado ao filme de **GO**, indicando que não houve funcionalização. Com maior tempo de reação (t_2 = EDC/NHS: 2h em banho de gelo + 2h à temperatura ambiente, CA: 10 dias), foi possível funcionalizar o filme de **GO** com sucesso, resultando no filme **GOSH2b**. A análise dos espectros FTIR (**FIGURA 42B**) indica que houve uma funcionalização parcial do filme, pois: ao mesmo tempo em que há o aparecimento das bandas em 3290 cm⁻¹ (N-H amida) e 1642 cm⁻¹ (C=O amida), verifica-se que a banda em 1737 cm⁻¹ (C=O ácido carboxílico) é mantida. Isso não aconteceu com o **GOSH1**, que possivelmente está mais funcionalizado que as amostras obtidas nesta rota. Concomitantemente, observou-se uma mudança abrupta do espectro UV-Vis (**FIGURA 42A**) com deslocamento da banda em 230 para 270 nm e supressão da banda em 300 nm.

Uma vez confirmada a funcionalização por esta metodologia, objetivamos reduzir o tempo de reação testando uma terceira síntese (t_3 = EDC/NHS: 4h em banho de gelo + 12h à temperatura ambiente, CA: 5 dias), que foi acompanhada periodicamente por UV-Vis. Os espectros obtidos durante a reação de

funcionalização estão apresentados na **FIGURA 43A**. Com relação às modificações nos espectros UV-Vis apresentados, é possível observar que as duas bandas do **GO**, com o passar do tempo de reação, se tornam uma única banda, mais deslocada para maiores comprimentos de onda.

A substituição na carboxila com grupos menos eletronegativos poderia facilitar a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C–C da rede hexagonal do grafeno que, por exigir menos energia para que essa transição ocorra, acabaria causando o deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda. Analogamente a monômeros ligados covalentemente de modo a compor um polímero, podemos usar o benzeno como unidades de repetição que constituem a folha de grafeno. Desta forma, utilizamos como exemplo as estruturas do benzaldeído e ácido benzóico (**FIGURA 44**) para representar o comportamento energético das bandas do **GO** com relação à sua funcionalização, descritas acima.

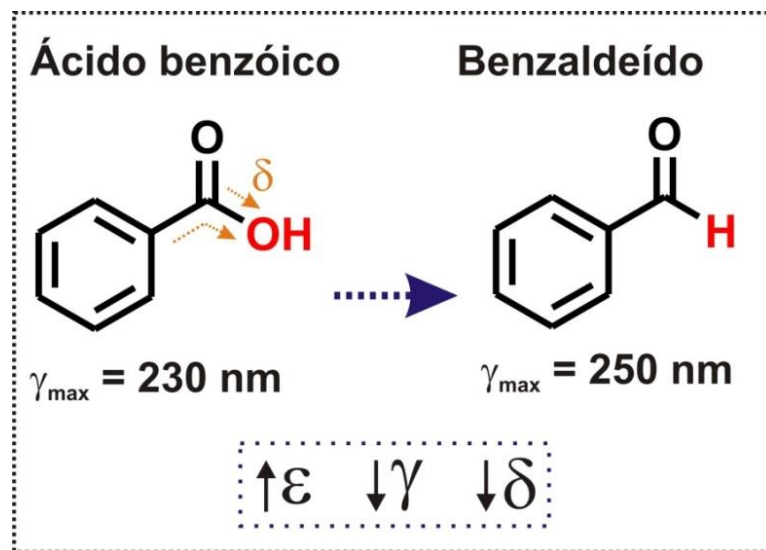
FIGURA 43. (A) Espectros UV-Vis do **GOSH2c** em diferentes tempos de reação e (B) perfil obtido a partir da razão das absorvâncias $\lambda_{300}/\lambda_{230}$ *versus* tempo.



A banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C–C aromáticas no benzaldeído está centrada em 250 nm, enquanto que no ácido benzóico em 230 nm. Isso mostra que um átomo menos eletronegativo próximo ao anel benzênico influencia diretamente nas transições que ali acontecem. Nossa proposta é que efeito

similar ocorre no **GO**, com deslocamento dessa mesma banda de 230 para 270 nm com a diminuição da eletronegatividade da carboxila com a funcionalização. A supressão da banda em 300 nm com o decorrer da funcionalização também pode ser explicada pela comparação com as estruturas do ácido benzóico e benzaldeído. O benzaldeído não apresenta em seu espectro a banda referente à transição $n \rightarrow \pi^*$ de C=O, enquanto que no ácido benzóico esta está centrada em 278 nm.^[195] Esses resultados indicam novamente que as modificações observadas para o **GOSH2b** podem de fato estar evidenciando o processo de funcionalização do **GO**. Com base nisto, monitoramos esse deslocamento através de medidas de UV-Vis durante o processo de funcionalização do **GO** (**FIGURA 43A**) e obtivemos o perfil de razão de absorbância $\lambda_{300}/\lambda_{230}$ *versus* tempo apresentado na **FIGURA 43B**.

FIGURA 44. Estruturas do ácido benzóico e benzaldeído juntamente com os λ_{\max} das bandas referentes à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C–C do anel benzênico e relação entre energia (ϵ), comprimento de onda (λ) e eletronegatividade (δ).

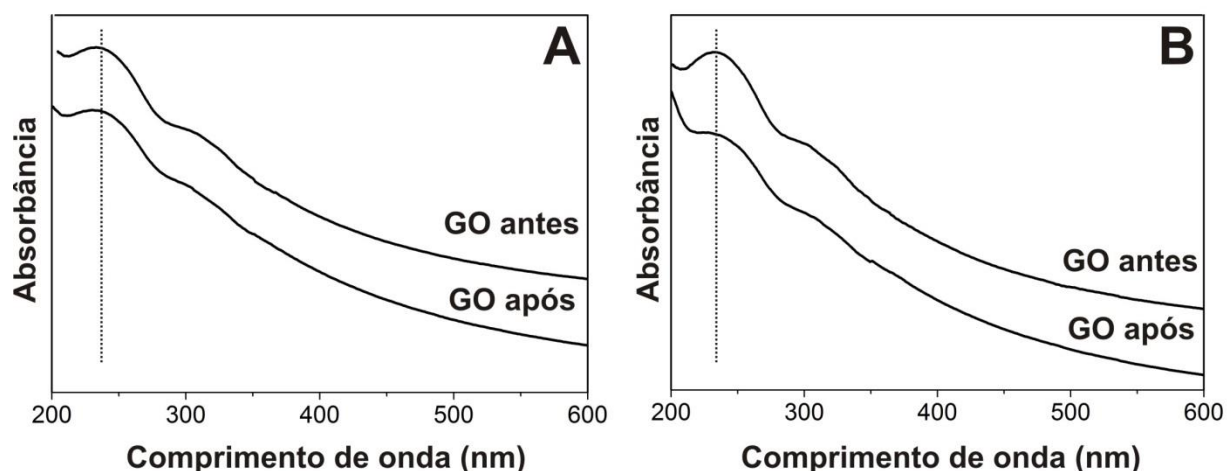


O perfil encontrado (**FIGURA 43B**) pode descrever a cinética de funcionalização do filme de **GO** uma vez que a substituição na folha de grafeno deve afetar as transições citadas anteriormente. O perfil obtido é bastante surpreendente e seguiu um comportamento de pseudo-primeira ordem, da onde obteve-se uma constante de velocidade de $2,18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Esta análise cinética é inovadora para este tipo de reação e poderia provavelmente ser útil em outros processos, como no monitoramento da formação de compósitos, requerendo o uso de técnicas mais

complexas apenas no final da análise. Além disso, a simplicidade desta ferramenta pode abrir novos caminhos, por exemplo, para elucidar os mecanismos envolvidos, bem como para otimizar os processos de funcionalização.

Usualmente, quando os espectros UV-vis de materiais derivados de grafeno apresentam esse deslocamento para maiores comprimentos de onda, a modificação é atribuída à redução de **GO** para **rGO**, ou seja, à restauração das ligações C=C do grafeno.^[196] Pensando nisso, conduzimos alguns experimentos adicionais de forma a avaliar se alguma condição de reação, ou reagente utilizado, estariam provocando a redução do **GO**. Brancos foram obtidos mantendo-se filmes de **GO** sob as mesmas condições e tempo de reação utilizados anteriormente na sua funcionalização, entretanto, um filme foi mantido na presença apenas de água e outro, dos reagentes NHS e EDC. Os filmes de **GO** foram avaliados por UV-Vis, antes e após sua exposição a esses sistemas. Os espectros obtidos estão apresentados na **FIGURA 45**.

FIGURA 45. Espectros UV-vis do filme de GO antes e após reação (A) em água e (B) na presença de EDC e NHS.

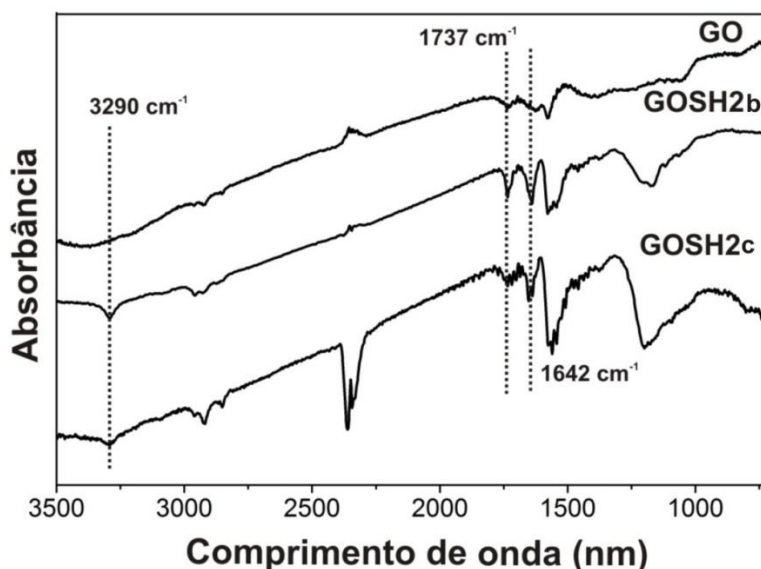


A avaliação do comportamento do filme de **GO** após ser mantido sob agitação apenas em água (**FIGURA 45A**) buscou verificar se o filme poderia ser afetado pela exposição incessante a fatores como luz e temperatura. De acordo com os espectros obtidos, não são observadas mudanças significativas antes e após a exposição do filme a essas condições, indicando a conservação da sua natureza oxidada. A **FIGURA 45B** apresenta os espectros obtidos após o filme de **GO** ser

mantido sob agitação na presença dos reagentes EDC e NHS. Neste caso, mudanças foram verificadas, entretanto não houve o deslocamento total da banda para 270 nm. Esse resultado indica que os reagentes não induzem a redução do material carbonáceo. Além disso, o espectro obtido aqui corrobora com os espectros apresentados nas **FIGURA 42** e **FIGURA 43** para menores tempos de reação, confirmando a hipótese de que o processo observado se refere à funcionalização do filme de **GO**. A obtenção de um perfil cinético diferenciado pode ser uma nova ferramenta para estudar, otimizar e compreender a funcionalização do **GO**, o que é inovador para materiais de carbono, principalmente com filme fino.

Além disso, observando a **FIGURA 46** é possível verificar a similaridade entre os espectros FTIR do **GOSH2b** (CA: 10 dias) e **GOSH2c** (CA: 5 dias, acompanhamento periódico por UV-Vis), com destaque para as bandas características da funcionalização (já citadas anteriormente). Sendo assim, foi confirmado que a modificação do filme de **GO** foi atingida com menos tempo de reação (5 dias).

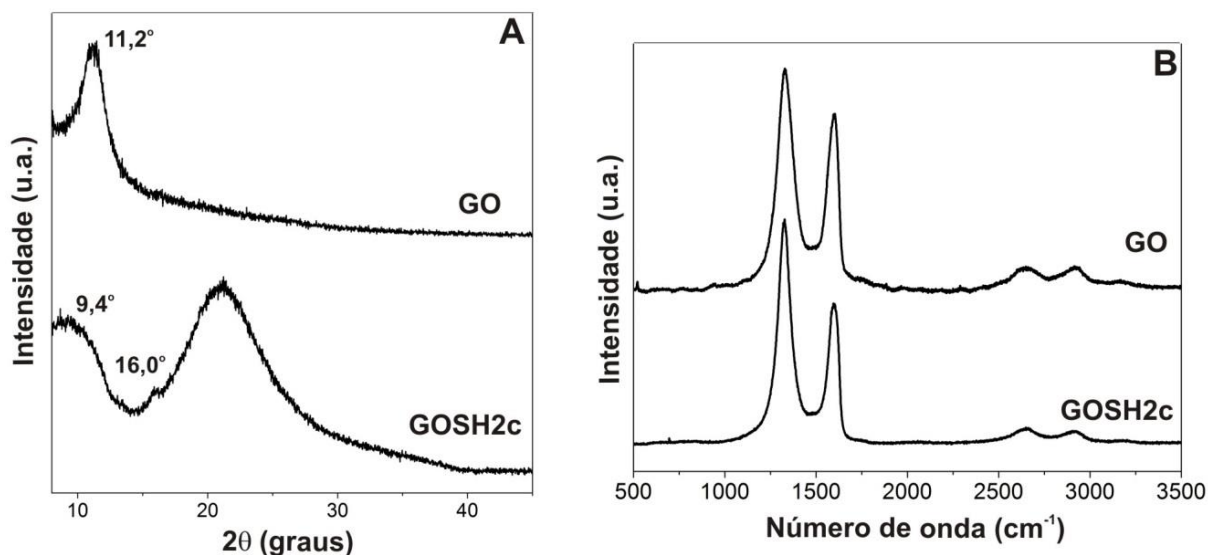
FIGURA 46. FTIR dos filmes de **GO**, **GOSH2b** e **GOSH2c**.



Os difratogramas de raios X dos filmes de **GO** e **GOSH2c**, apresentados na **FIGURA 47A**, foram obtidos em acessório de pó e filme fino, respectivamente. Dessa forma, o difratograma do **GOSH2c** mostra o halo do vidro, ausente no difratograma do **GO**. Com o difratograma do **GOSH2c** é possível observar que não houve um

rompimento total da organização do **GO**, que apresenta uma distância interplanar maior ($d = 9,40 \text{ \AA}$) para o plano (002) que o **GO** ($d = 7,90 \text{ \AA}$), consistente com a funcionalização do material de partida. Além disso, há o surgimento de um novo pico em $16,0^\circ$, indicando que houve uma mudança estrutural no **GO**, consistente com a sua modificação química.

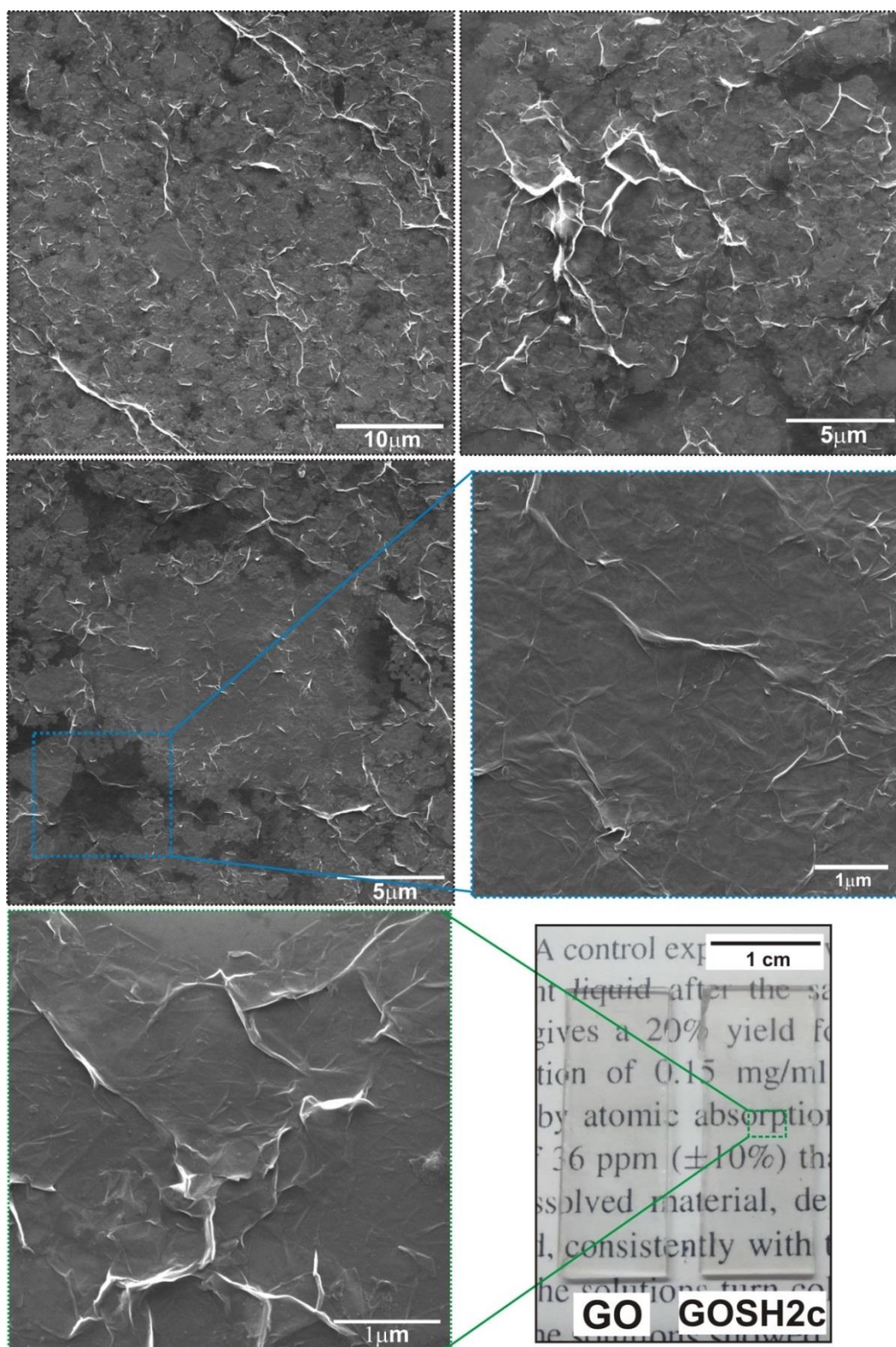
FIGURA 47. (A) Difratomogramas de raios X e (B) espectros Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) dos filmes de **GO** e **GOSH2c**.



A **FIGURA 47B** apresenta os espectros Raman obtidos para as mesmas amostras, onde podemos observar as bandas típicas de materiais gráfiticos já discutidas, e razões I_D/I_G que foram de 3,18 (**GO**) para 3,52 (**GOSH2c**), evidenciando a modificação do material de partida.

A **FIGURA 48** apresenta a fotografia dos filmes e suas imagens de MEV. Observa-se claramente que o filme de **GOSH2c** é transparente, contínuo e recobre todo o substrato de forma homogênea, apresentando as características típicas de folhas sobrepostas, amassadas e dobradas, que resultam em um emaranhado de folhas.

FIGURA 48. Imagens de MEV do filme **GOSH2c** e fotografia dos filmes obtidos.

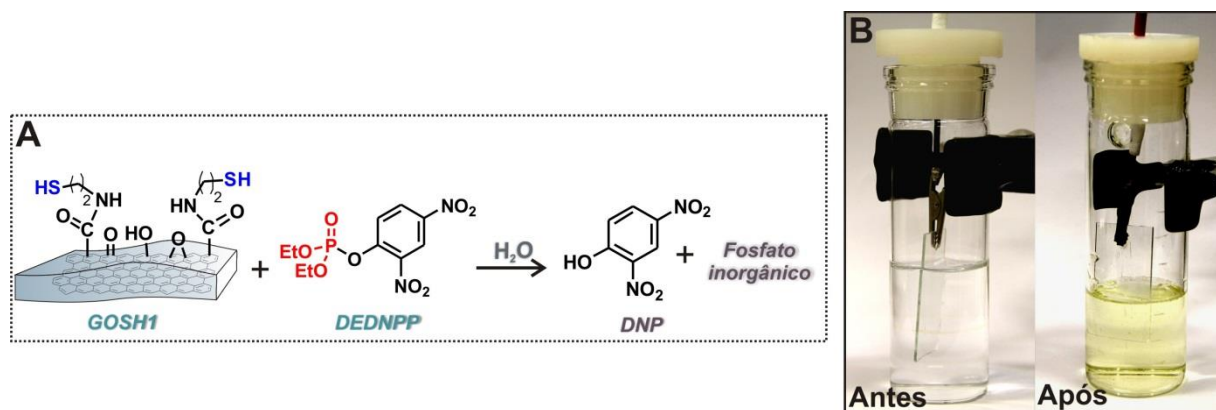


4.3 APLICAÇÃO DOS FILMES

4.3.1 Catálise

Inicialmente, o filme funcionalizado **GOSH1** foi testado como nanocatalisador na desfosforilação de uma molécula modelo, o **DEDNPP**, para o qual apresentou atividade catalítica. A formação do produto da reação, DNP, pôde ser observado pela mudança de coloração da reação (**FIGURA 49**) após início da catálise com o filme.

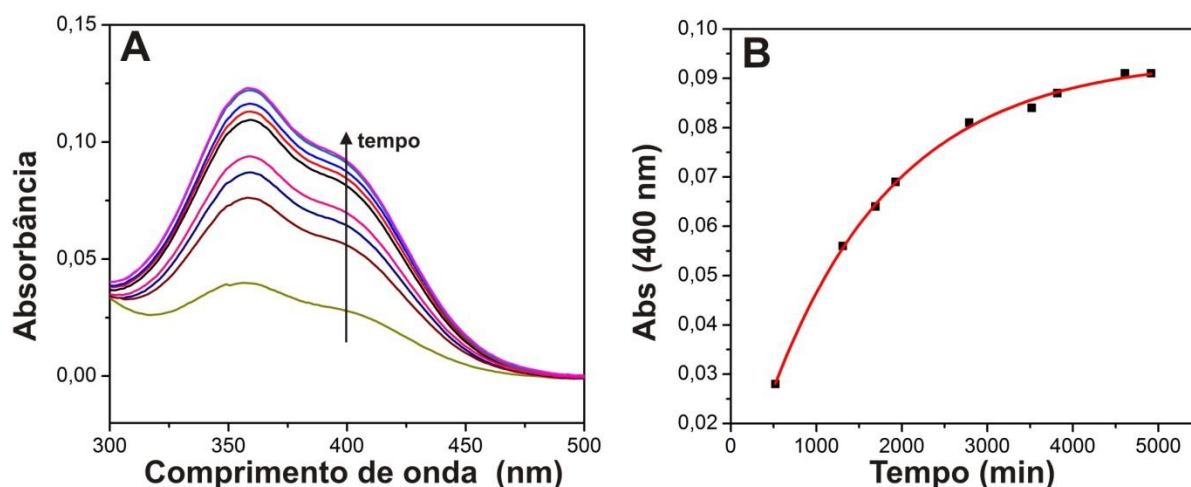
FIGURA 49. (A) Reação de desfosforilação do **DEDNPP** com o nanocatalisador **GOSH1** em pH 8,5 e 25°C e (B) fotografias da reação antes e após a catálise.



A partir do acompanhamento por UV-Vis, espectros foram obtidos em diferentes intervalos de tempo e estão apresentados na **FIGURA 50A**, juntamente com seu perfil cinético (**FIGURA 50B**).

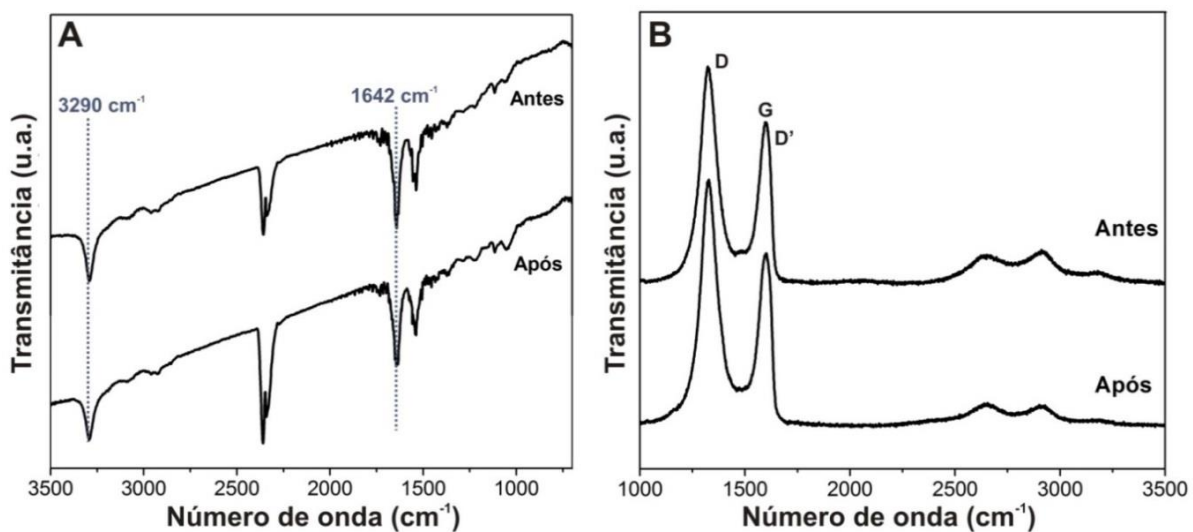
Para expressar sua atividade catalítica, comparamos a constante encontrada com a da reação espontânea de hidrólise do **DEDNPP** (k_{H_2O}) e com a catálise homogênea com CA (k_{CA}), das quais encontramos incrementos catalíticos de $k_{GOSH1}/k_{H_2O} = 2,8 \times 10^6$ e $k_{GOSH1}/k_{CA} = 139$, maiores que os incrementos encontrados para a reação com a mesma amostra na forma de pó.^[134] Normalmente, uma reação homogênea possui maior eficiência catalítica quando comparada à sua reação heterogênea análoga.^[197] Isso comprova o elevado potencial catalítico desse material, maior já reportado para reações heterogêneas com organofosforados. Vale ressaltar que o filme de **GO** puro não tem atividade catalítica significativa, evidenciando o potencial do filme do nanocatalisador.

FIGURA 50. (A) Espectros UV-Vis da solução em diferentes tempos de reação e (B) perfil cinético em 400 nm, a linha vermelha se refere ao fit de pseudo-primeira ordem.



A reciclagem do nanocatalisador **GOSH1** foi avaliada, pela utilização consecutiva (três vezes) na reação com **DEDNPP**. O filme foi facilmente lavado e reciclado sem perda de sua atividade catalítica. Os resultados indicaram constantes de velocidade de segunda ordem de $0,14 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $0,15 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $0,14 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Após os consecutivos usos, a preservação de suas propriedades gerais e funcionalidades foi confirmada pelas técnicas de FTIR, MEV e espectroscopia Raman, apresentados a seguir.

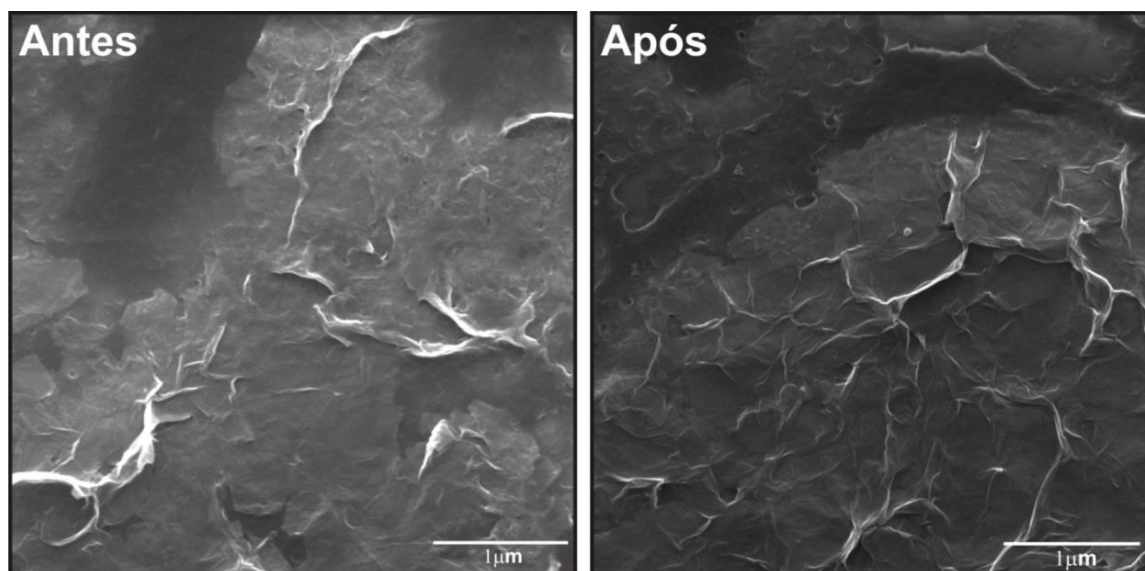
FIGURA 51. Caracterização do filme **GOSH1** antes e após cinética. Espectros (A) FTIR e (B) Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$).



Os espectros FTIR e Raman apresentados na **FIGURA 51** confirmam a preservação do filme uma vez que não se observam modificações consideráveis entre os espectros apresentados. Em especial, na **FIGURA 51**, as bandas em 3290 cm^{-1} e 1642 cm^{-1} , referentes ao estiramento N-H e ao C=O de amida, confirmam a natureza funcionalizada do material após o uso como nanocatalisador. Além disso, os espectros Raman também se mostraram inalterados após a reação catalítica.

A **FIGURA 52** apresenta as imagens de MEV onde é possível verificar que não há mudança morfológica no filme antes e após sua aplicação na reação de desfosforilação. Tais resultados são importantes para classificar o **GOSH1** como um autêntico catalisador, que além de acelerar reações, deve ser regenerado ao término da reação sem perder suas funcionalidades.

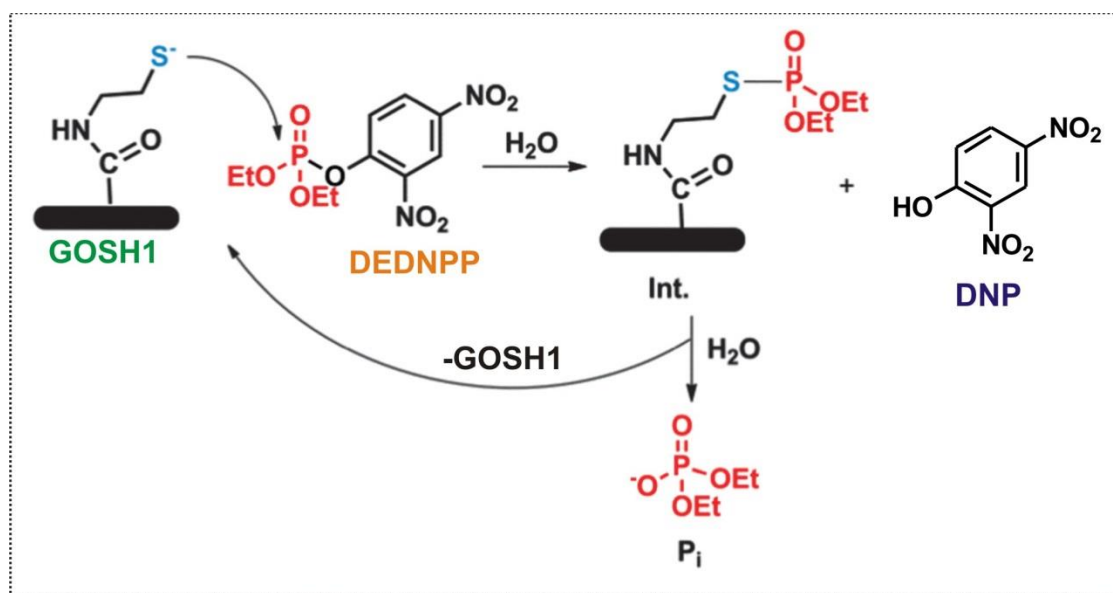
FIGURA 52. Imagens de MEV do filme **GOSH1** antes e após o uso como nanocatalisador.



Esses resultados são promissores, pois o nanocatalisador na forma de filme, além de ser mais catalítico, é mais fácil de manusear e reutilizar do que o pó. Possivelmente, as folhas funcionalizadas de grafeno encontram-se mais disponíveis na forma de filme fino, o que acarreta no aumento da sua eficiência catalítica. Ainda, esse estudo é o primeiro que reporta o uso de filmes de nanocatalisador em reações de desfosforilação, que certamente expande possibilidade de obtenção de novos materiais catalíticos multifuncionais, *e.g.*, enzimas artificiais.

Nesse contexto, propomos que o mecanismo de reação nesse caso envolve a adsorção do **DEDNPP** na superfície do **GOSH1** e sua posterior reação com os grupos funcionais presentes no filme, como mostra a **FIGURA 53**. Baseados em estudos anteriores de espectrometria de massa para reação do **DEDNPP** com CA, acredita-se que a espécie nucleofílica de tiolato (S^-) ataca o átomo de fósforo do **DEDNPP**, resultando em um intermediário instável (Int.) e no grupo de saída DNP.^[134] O intermediário rapidamente se decompõe, regenerando o nanocatalisador.

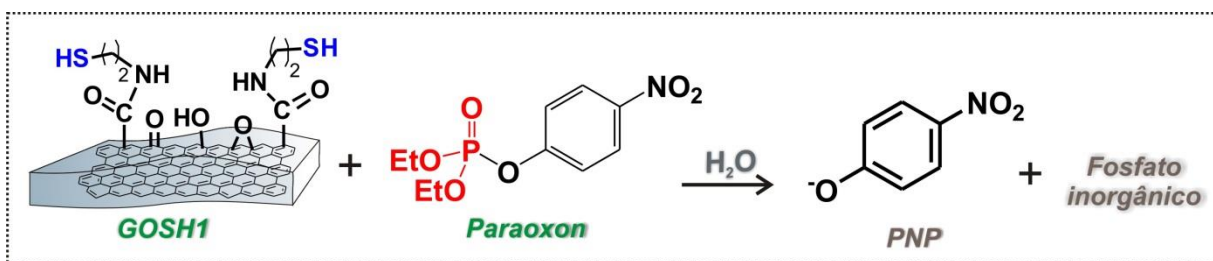
FIGURA 53. Mecanismo proposto para a reação do **GOSH1** com o **DEDNPP**. Adaptado^[134]



Tendo a síntese e caracterização do **GOSH1** bem estabelecidas, assim como a comprovação da sua eficiência na catálise de reações de desfosforilação, buscamos aplicá-lo, de fato, na degradação de um pesticida, o **Paraoxon** (**FIGURA15B**), muito menos reativo. Esse pesticida foi escolhido pois é altamente tóxico^[198] e apesar do seu uso proibido no Brasil e em diversos países, ainda é encontrado nos alimentos. Isso requer medidas para degradar os estoques desses agentes, bem como, desenvolver sensores para monitorar o uso indiscriminado. Esse agrotóxico é capaz de causar aberrações cromossômicas e quebras de DNA nos seres humanos.^[199, 200] Além disso, há suspeitas de que ele seja também um desregulador endócrino por induzir a hiperglicemia e hipoinsulinemia em ratos.^[201]

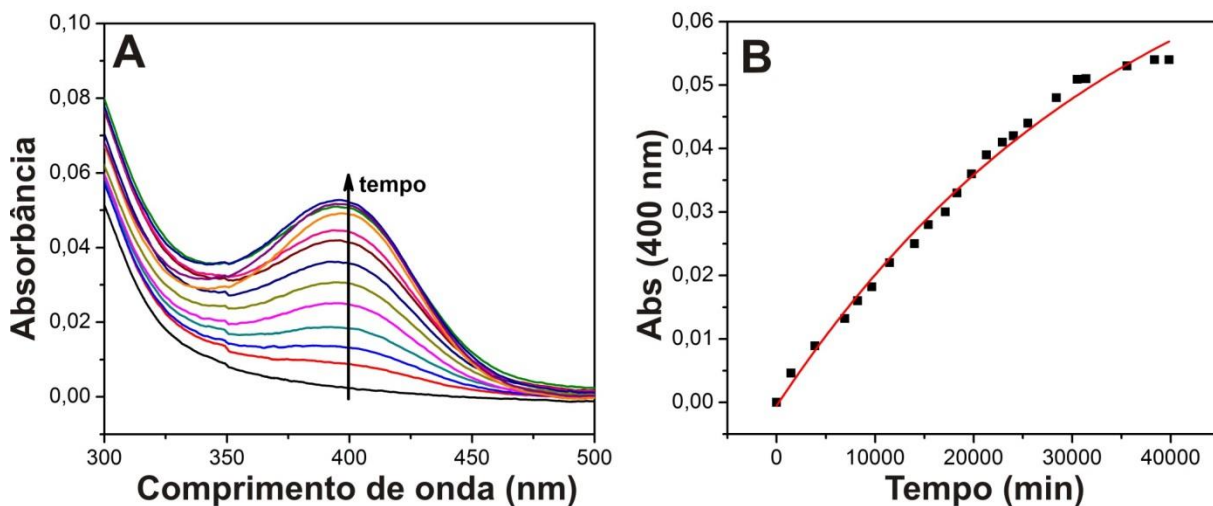
Assim, a formação do produto da reação, fenolato PNP, foi acompanhada por UV-Vis em 400 nm. A **FIGURA 54** exemplifica a reação do nanocatalisador com o pesticida.

FIGURA 54. Reação de desfosforilação do **Paraoxon** com o nanocatalisador **GOSH1** em pH 8,5 e 25°C.



Os espectros obtidos em diferentes intervalos de tempo e seu perfil cinético estão apresentados na **FIGURA 55**.

FIGURA 55. (A) Espectros UV-Vis em diferentes tempos de reação, (B) perfil cinético em 400 nm, a linha vermelha se refere ao fit de pseudo-primeira ordem.



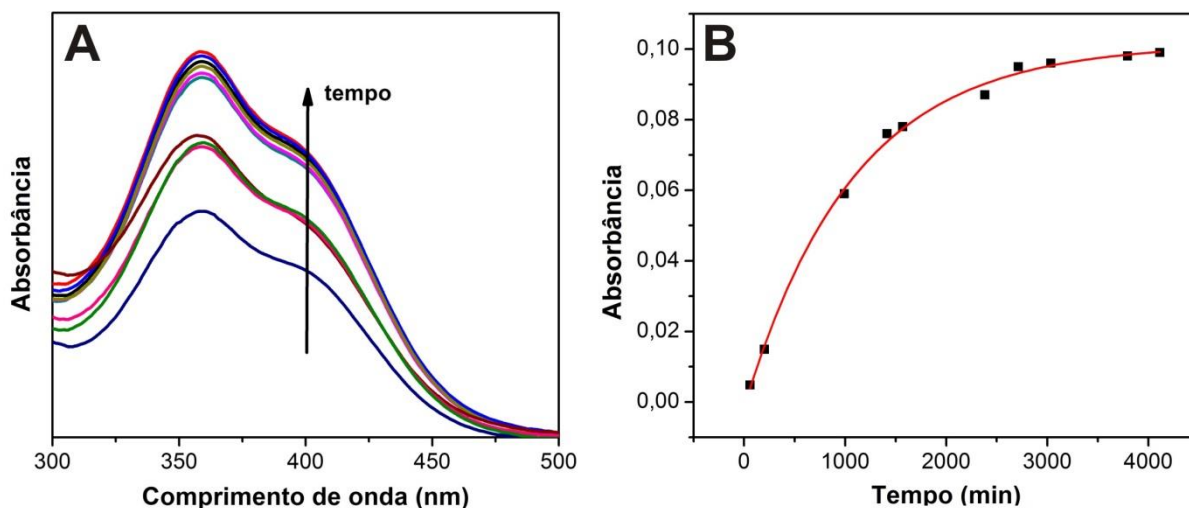
Os resultados indicaram uma constante de velocidade de segunda ordem de $5,92 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Comparando com a reação espontânea, tem-se incrementos de $k_{\text{GOSH1}}/k_{\text{H}_2\text{O}} = 4,9 \times 10^6$ comprovando o elevado potencial catalítico do **GOSH1**. Para fins comparativos, em um estudo utilizando ácido graxo funcionalizado com imidazol e nanopartículas de cobalto como catalisador na degradação desse pesticida, foi

obtido um incremento catalítico ($k_{\text{cat}}/k_{\text{non}}$) de $4,6 \times 10^5$ vezes quando comparado com a reação espontânea do **Paraoxon**.^[202]

O mecanismo proposto para reação do **GOSH1** com **Paraoxon** é análogo ao apresentado na **FIGURA 53**, com a regeneração do nanocatalisador. Nesse contexto, verifica-se a importância dos resultados apresentados até aqui, que comprovam a elevada eficiência de um filme catalítico como promissora ferramenta de detoxificação. De fato, na forma de filme tem-se muitas vantagens no manuseio e reuso, principalmente prevendo aplicações reais em grandes estoques. Além disso, esses resultados têm potencial para obtenção de sensores para essa classe de reação, fundamental para monitorar pesticidas.

O desempenho do filme **GOSH2** também foi avaliado como nanocatalisador na reação de desfosforilação com **DEDNPP**. Os espectros, em diferentes intervalos de tempo, estão apresentados na **FIGURA 56** juntamente com seu perfil cinético.

FIGURA 56. Reação do GOSH2 com DEDNPP em pH 8,5 e 25°C: (A) Espectros UV-Vis em diferentes tempos de reação, (B) perfil cinético em 400 nm, a linha vermelha se refere ao fit de pseudo-primeira ordem.



O resultado indicou uma constante de velocidade de segunda ordem de $0,16 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, muito similar ao valor encontrado para o **GOSH1**, mostrando que esse filme também é um promissor agente detoxificante. Entretanto, levando em conta o maior tempo de reação necessário para a síntese do **GOSH2** quando comparado ao

GOSH1, estudos mais aprofundados, tais como reuso do filme e caracterizações antes e após a cinética, não foram realizados.

Dessa forma, comparando-se **GOSH1** e **GOSH2**, concluímos que o primeiro filme é totalmente funcionalizado, enquanto o segundo, apenas parcialmente. Isso está de acordo com a metodologia adotada, pois no primeiro caso a reação ocorre no sistema interfacial, enquanto no segundo, a reação ocorre entre o filme no substrato e solução aquosa contendo os reagentes, o que é esperado ser mais dificultado, levando a um menor grau de funcionalização. Por um lado, tem-se a desvantagem da baixa funcionalização, mas por outro lado, essa metodologia é mais direta. De fato, observamos que nanocatalisadores com menor funcionalização podem ser tão efetivos quanto os mais funcionalizados.

A **TABELA 6** compara os incrementos catalíticos apresentados nesse trabalho com os obtidos com o uso de outros agentes detoxificantes. Observando os valores apresentados nota-se, indubitavelmente, que os filmes **GOSH** estão entre os catalisadores mais eficientes descritos até o momento para a degradação dos organofosforados **DEDNPP** e **Paraoxon**. Esse é o primeiro estudo que reporta o uso de nanocatalisadores na forma de filme em reações com organofosforados. Os incrementos catalíticos elevados encontrados se destacam ainda mais por terem sido resultado do uso de catalisadores facilmente laváveis e manuseáveis, obtidos de forma simples e inédita pelo método interfacial. Além disso, eles podem ser repetidamente utilizados sem perder suas atividades.

Os agrotóxicos baseados em compostos organofosforados tóxicos estão cada vez mais presentes em nosso dia-a-dia e são usados de forma indiscriminada, em escalas cada vez maiores. Desta forma, o desenvolvimento de métodos de detoxificação, bem como sensores, é fundamental para garantir a fiscalização, monitoramento e, quando necessário, degradação desses compostos. Certamente a os filmes **GOSH** são promissores nesse âmbito e incitam a busca por novos materiais catalíticos multifuncionais.

TABELA 6. Incrementos catalíticos obtidos nas reações de desfosforilação com os filmes desse trabalho e outros agentes detoxificantes reportados.

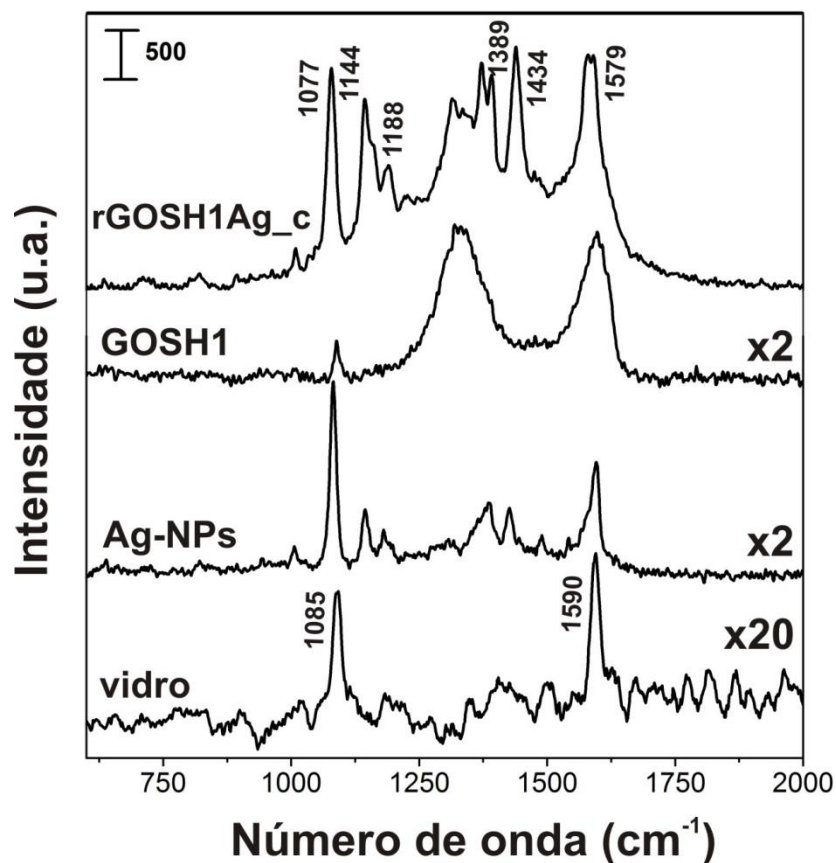
	Catalisador	Incremento catalítico
DEDNPP	GOSH1*	$2,8 \times 10^6$
	GOSH2*	$3,3 \times 10^6$
	GOSH (pó) ^[134]	3×10^5
	Imidazol ^[203]	2×10^3
	Polihidroxamato ^[204]	4×10^5
	Biocatalisador funcionalizado com imidazol ^[139]	3×10^5
	Líquido iônico ^[205]	1×10^5
Paraoxon	GOSH1*	$4,9 \times 10^6$
	Polímero orgânico poroso funcionalizado ^[206]	$6,8 \times 10^5$
	Ácido graxo funcionalizado com Co-NPs/imidazol ^[207]	$4,6 \times 10^5$
	MgAl ₂ O ₄ ^[208]	$2,5 \times 10^5$
	Óxido de érbio suportado em titanato de alumínio ^[209]	$7,0 \times 10^5$

*Este trabalho.

4.3.2 Substrato para SERS

Por fim, avaliamos o filme **rGOSH1Ag_c** como substrato na intensificação SERS do **4-ATP**, **FIGURA 57**. Para fins comparativos, avaliou-se também **GO**, **GOSH1**, uma dispersão de **Ag-NPs** e apenas o adsorbato sobre vidro. O espectro para **GO** não apresentou efeito SERS, portanto não está apresentado. O espectro do **4-ATP** gotejado sobre vidro, nessa mesma concentração, apresentou suas bandas características em 1085 e 1590 cm⁻¹, já descritas na seção 4.1.3.

FIGURA 57. Espectros SERS do **4-ATP** (1×10^{-3} mol L $^{-1}$) adsorvido nos substratos mencionados e em vidro, $\lambda = 632,8$ nm.



Quando utilizamos **Ag-NPs** e **GOSH1** como substratos SERS as bandas típicas do **4-ATP**, descritas detalhadamente na **TABELA 5** se tornam evidentes.^[127] Para o **GOSH1** é possível observar apenas a banda em 1077 cm $^{-1}$, referente ao estiramento C-S. Utilizando-se o **rGOSH1Ag_c** e a dispersão de **Ag-NPs** as bandas do **4-ATP** foram detectadas, sendo que a melhor relação sinal-ruído foi evidentemente observada para o nanocompósito. Neste caso, EF também foi calculado, obtendo-se valores de $1,7 \times 10^3$ e $7,9 \times 10^2$, respectivamente, para **rGOSH1Ag_c** e **Ag-NPs**.

Em geral, dois mecanismos podem justificar o fenômeno SERS, como já mencionado na sessão 4.1.3.: a intensificação das bandas relacionadas aos modos a_1 (1077 e 1579 cm $^{-1}$) é geralmente atribuída à predominância do mecanismo eletromagnético enquanto a intensificação dos modos b_2 (1144, 1389 e 1434 cm $^{-1}$) é normalmente relacionada a um maior efeito de transferência de carga.^[181] Os espectros obtidos com **rGOSH1Ag_c** e **Ag-NPs** claramente evidenciam diferentes

mecanismos de intensificação ocorrendo. De fato, a preferência do aumento das bandas relacionadas ao modo a_1 no caso das **Ag-NPs** utilizadas como substrato indica uma maior contribuição do acoplamento plasmônico das junções dos '*hot spots*' das **NPs** no efeito SERS (efeito eletromagnético). Já quando o substrato SERS utilizado foi o nanocompósito, observa-se que não há predominância, evidenciando que tanto o fenômeno eletromagnético quanto o de transferência de carga contribuem para a intensificação das bandas. Esse resultado indica que o **GOSH1** desempenha um papel fundamental na atuação como substrato SERS, evidenciando que a estabilização das **NPs** é vantajosa e, ao se apresentarem levemente aglomeradas, resultam em um espalhamento Raman eficiente do adsorbato.^[188]

Comparando os resultados obtidos na avaliação dos nanocompósitos **rGONRSHAg90** (pó) e **rGOSH1Ag** (filme fino) como substrato SERS, observamos que a amostra de **GNR** apresentou o melhor desempenho na detecção do **4-ATP**, com EF igual a $3,3 \times 10^4$, enquanto **rGOSH1Ag** apresentou um valor de $1,7 \times 10^3$. Esse resultado corrobora com as imagens de MEV de ambas as amostras (**FIGURA 27** e **FIGURA 39**), o nanocompósito **rGONRSHAg90**, além de apresentar mais **NPs** em sua composição, possui estruturas cúbicas formadas por inúmeras **NPs** menores. A junção entre essas **NPs** representam os *hot spots* e, quando moléculas do adsorbato se depositam nessas regiões, a intensidade Raman é excepcionalmente reforçada.^[123, 210]

Nesse sentido, verificamos que os materiais avaliados são promissores substratos SERS na detecção do **4-ATP** e apresentam vantagens de preparo quando comparado a outros substratos, uma vez que as rotas aqui utilizadas se mostraram simples e eficientes (filme fino). Além disso, a funcionalização do material carbonáceo garante o controle sobre as **NPs** formadas, podendo modular as propriedades do material de acordo com a aplicação requerida. Acreditamos que estudos mais extensivos, com experimentos organizados de modo a avaliar fatores como concentração de precursor, tempo de reação e grau de funcionalização, otimizariam os nanocompósitos e suas propriedades e, como consequência, espalhamentos Raman ainda mais eficientes certamente seriam encontrados.

5 CONCLUSÃO

De modo geral, foi possível concluir que se desenvolveu neste trabalho uma rota para a síntese de nanocompósitos inéditos baseados em **GNR**, fornecendo um estudo sobre o mecanismo de crescimento de nanocubos de prata, não antes reportado na literatura. Além disso, duas rotas inovadoras foram desenvolvidas para ancorar grupos tiol na superfície do **GO** na forma de filmes finos. As conclusões dos resultados apresentados estão resumidas na **FIGURA 58**.

I. Nanocompósitos entre GNR e Ag-NPs

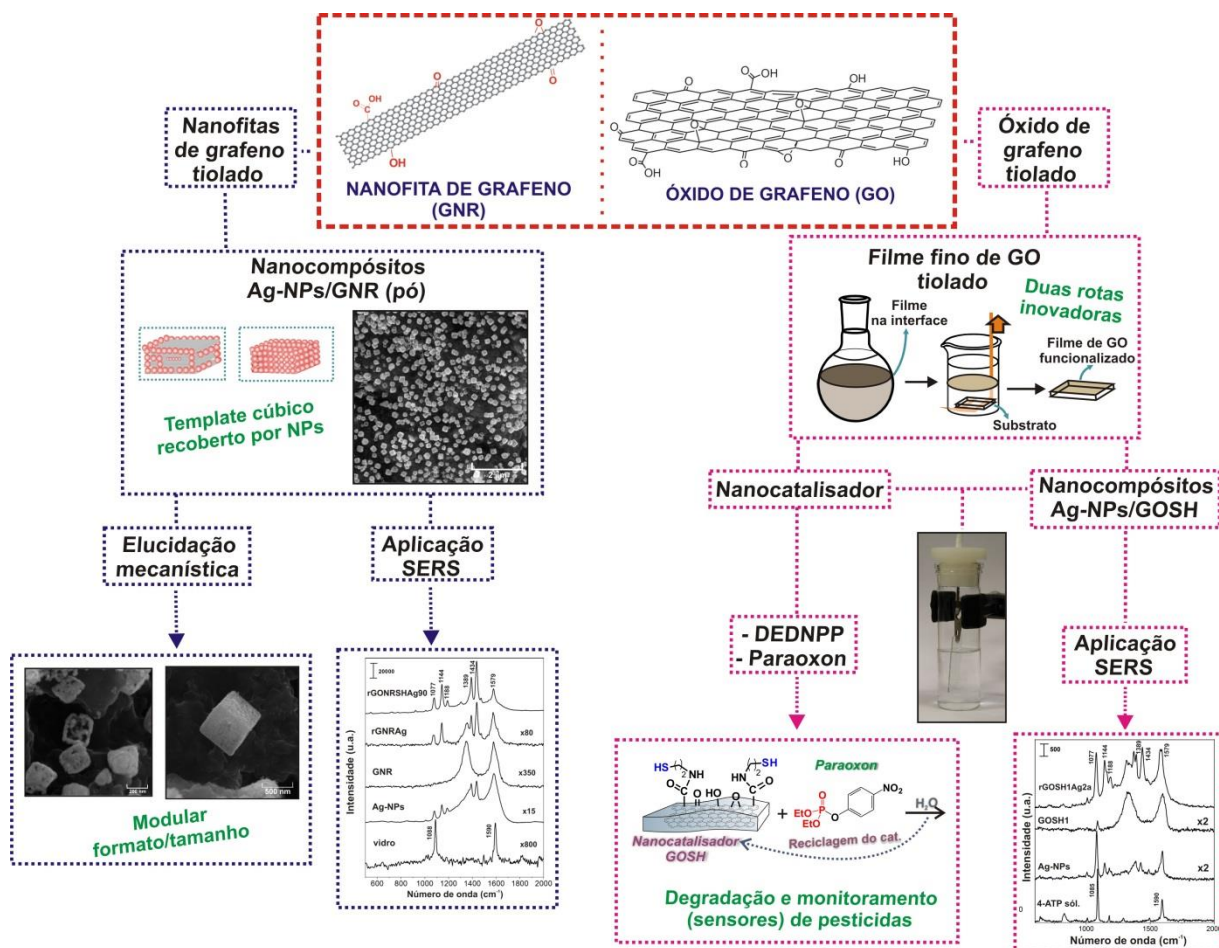
Para a primeira seção discutida neste trabalho, concluiu-se que a funcionalização do **GNR** foi bem sucedida, mostrando-se simples e eficiente, sendo que esses derivados podem modular o tamanho e formato de **NPs** em nanocompósitos. Para **rGONRSHAg**, inesperadamente foram observadas geometrias cúbicas, onde propõe-se um mecanismo elegante para a formação dos cubos, evidenciado por estudos na variação das condições experimentais. Resumidamente, os íons Ag^+ interagem fortemente com os grupos tióis localizados nas bordas do precursor, que possui formato cúbico após a funcionalização. Após redução, pequenas **Ag-NPs** esféricas são formadas preferencialmente nas faces, se organizando de modo a recobrir totalmente o cubo. Esse estudo traz a possibilidade de controlar o tamanho, a forma e a distribuição das **Ag-NPs** nos compósitos, permeando a projeção de novos nanomateriais com características otimizadas para diversas aplicações. Nesse contexto, **rGONRSHAg** mostrou grande desempenho como substrato SERS quando avaliado na detecção de **4-ATP**.

II. Filmes de GO funcionalizado

A segunda seção apresentada mostrou o sucesso da obtenção de filmes finos de **GO** com diferentes graus de funcionalização obtidos por meio de duas diferentes rotas. A primeira consistiu em uma única etapa de síntese e resultou em um filme com elevado grau de funcionalização (**GOSH1**), enquanto a segunda rota envolveu a

funcionalização direta do filme de **GO** já depositado sobre um substrato, resultando no filme **GOSH2**, menos funcionalizado se comparado ao anterior. Os filmes foram avaliados como nanocatalisadores em reações de desfosforilação, com destaque para o desempenho na degradação do pesticida altamente tóxico **Paraoxon**, com incremento catalítico de 10^6 vezes se comparado com a reação espontânea, resultado inédito para esse pesticida. Ainda, os filmes foram consecutivamente utilizados sem perder a atividade, com a vantagem da fácil lavagem e manuseio. Além disso, a síntese direta de **GOSH1** com **Ag-NPs** resultou em um nanocompósito eficiente na detecção do **4-ATP** quando aplicado como substrato SERS.

FIGURA 58. Resumo das conclusões dos resultados apresentados para a síntese de **GNR** e **GO** funcionalizado, seus respectivos nanocompósitos e aplicações.



6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados apresentados nessa dissertação permitem a abertura de trabalhos futuros no âmbito de síntese, caracterização e aplicação de materiais multifuncionais baseados em diferentes formas de grafeno covalentemente funcionalizado com diversos grupos funcionais e nanoestruturas metálicas, fazendo com que as linhas de pesquisa do GQM-UFPR se tornem cada vez mais amplas. Além disso, estudos sistemáticos e a otimização dos processos aqui descritos incitam a descoberta de novos materiais, cada vez mais promissores nas áreas de catálise, sensoriamento e substratos SERS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARVALHO, R. S., Lavoisier e a sistematização da nomenclatura química. **Scientiae Studia**, v. 10, p.759-771, 2012.
- [2] KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p.162-163, 1985.
- [3] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.
- [4] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.
- [5] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nat Mater**, v. 6, p.183-191, 2007.
- [6] HLA, S. W., Graphene: Conductivity measurements pick up. **Nat Nano**, v. 7, p.693-694, 2012.
- [7] JANG, B. Z., ZHAMU, A., Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 43, p.5092-5101, 2008.
- [8] SHOU-EN, Z., SHENGJUN, Y., JANSSEN, G. C. A. M., Optical transmittance of multilayer graphene. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 108, p.17007, 2014.
- [9] WALLACE, P. R., The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, p.622-634, 1947.
- [10] WANG, X.-L., DOU, S. X., ZHANG, C., Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. **NPG Asia Materials**, v. 2, p.31-38, 2010.
- [11] ZHANG, B. Y., LIU, T., MENG, B., LI, X., LIANG, G., HU, X., WANG, Q. J., Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector. **Nat Commun**, v. 4, p.1811, 2013.
- [12] RIEDL, C., Epitaxial graphene on silicon carbide surfaces: growth, characterization, doping and hydrogen intercalation, 2010.
- [13] NORIMATSU, W., KUSUNOKI, M., Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p.3501-3511, 2014.
- [14] BERGER, C., SONG, Z., LI, T., LI, X., OGBAZGHI, A. Y., FENG, R., DAI, Z., MARCHENKOV, A. N., CONRAD, E. H., FIRST, P. N., DE HEER, W. A., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based

Nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.19912-19916, 2004.

[15] ZHANG, B., LEE, W. H., PINER, R., KHOLMANOV, I., WU, Y., LI, H., JI, H., RUOFF, R. S., Low-Temperature Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene from Toluene on Electropolished Copper Foils. **ACS Nano**, v. 6, p.2471-2476, 2012.

[16] CAMPOS-DELGADO, J., ROMO-HERRERA, J. M., JIA, X., CULLEN, D. A., MURAMATSU, H., KIM, Y. A., HAYASHI, T., REN, Z., SMITH, D. J., OKUNO, Y., OHBA, T., KANO, H., KANEKO, K., ENDO, M., TERRONES, H., DRESSELHAUS, M. S., TERRONES, M., Bulk Production of a New Form of sp² Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons. **Nano Letters**, v. 8, p.2773-2778, 2008.

[17] KOSYNKIN, D. V., HIGGINBOTHAM, A. L., SINITSKII, A., LOMEDA, J. R., DIMIEV, A., PRICE, B. K., TOUR, J. M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. **Nature**, v. 458, p.872-876, 2009.

[18] HERNANDEZ, Y., NICOLASI, V., LOTYA, M., BLIGHE, F. M., SUN, Z., DE, S., MCGOVERN, I. T., HOLLAND, B., BYRNE, M., GUN'KO, Y. K., BOLAND, J. J., NIRAJ, P., DUESBERG, G., KRISHNAMURTHY, S., GOODHUE, R., HUTCHISON, J., SCARDACI, V., FERRARI, A. C., COLEMAN, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nat Nano**, v. 3, p.563-568, 2008.

[19] SALVATIERRA, R. V., DOMINGUES, S. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p.410-415, 2013.

[20] SALVATIERRA, R. V., SOUZA, V. H. R., MATOS, C. F., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces. **Carbon**, v. 93, p.924-932, 2015.

[21] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, p.2592-2594, 2011.

[22] HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p.1339-1339, 1958.

[23] DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., RUOFF, R. S., The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p.228-240, 2010.

[24] FERRARI, A. C., BONACCORSO, F., FAL'KO, V., NOVOSELOV, K. S., ROCHE, S., BOGGILD, P., BORINI, S., KOPPENS, F. H. L., PALERMO, V., PUGNO, N., GARRIDO, J. A., SORDAN, R., BIANCO, A., BALLERINI, L., PRATO, M., LIDORIKIS, E., KIVIOJA, J., MARINELLI, C., RYHANEN, T., MORPURGO, A., COLEMAN, J. N., NICOLASI, V., COLOMBO, L., FERT, A., GARCIA-HERNANDEZ, M., BACHTOLD, A., SCHNEIDER, G. F., GUINEA, F., DEKKER, C., BARBONE, M., SUN, Z., GALIOTIS, C., GRIGORENKO, A. N., KONSTANTATOS, G., KIS, A.,

KATSNELSON, M., VANDERSYPEN, L., LOISEAU, A., MORANDI, V., NEUMAIER, D., TREOSSI, E., PELLEGRINI, V., POLINI, M., TREDICUCCI, A., WILLIAMS, G. M., HEE HONG, B., AHN, J.-H., MIN KIM, J., ZIRATH, H., VAN WEES, B. J., VAN DER ZANT, H., OCCHIPINTI, L., DI MATTEO, A., KINLOCH, I. A., SEYLLER, T., QUESNEL, E., FENG, X., TEO, K., RUPESINGHE, N., HAKONEN, P., NEIL, S. R. T., TANNOCK, Q., LOFWANDER, T., KINARET, J., Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. **Nanoscale**, v. 7, p.4598-4810, 2015.

[25] DIEZ-BETRIU, X., ALVAREZ-GARCIA, S., BOTAS, C., ALVAREZ, P., SANCHEZ-MARCOS, J., PRIETO, C., MENENDEZ, R., DE ANDRES, A., Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p.6905-6912, 2013.

[26] TIEN, H.-W., HUANG, Y.-L., YANG, S.-Y., HSIAO, S.-T., LIAO, W.-H., LI, H.-M., WANG, Y.-S., WANG, J.-Y., MA, C.-C. M., Preparation of transparent, conductive films by graphene nanosheet deposition on hydrophilic or hydrophobic surfaces through control of the pH value. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.2545-2552, 2012.

[27] WANG, Z., WU, S., ZHANG, J., CHEN, P., YANG, G., ZHOU, X., ZHANG, Q., YAN, Q., ZHANG, H., Comparative studies on single-layer reduced graphene oxide films obtained by electrochemical reduction and hydrazine vapor reduction. **Nanoscale research letters**, v. 7, p.1-7, 2012.

[28] LIU, S., CHEN, K., FU, Y., YU, S., BAO, Z., Reduced graphene oxide paper by supercritical ethanol treatment and its electrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 258, p.5299-5303, 2012.

[29] FAN, Z., WANG, K., WEI, T., YAN, J., SONG, L., SHAO, B., An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. **Carbon**, v. 48, p.1686-1689, 2010.

[30] STONE, A. J., WALES, D. J., Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species. **Chemical Physics Letters**, v. 128, p.501-503, 1986.

[31] BANHART, F., KOTAKOSKI, J., KRASHENINNIKOV, A. V., Structural Defects in Graphene. **ACS Nano**, v. 5, p.26-41, 2010.

[32] MEYER, J. C., KISIELOWSKI, C., ERNI, R., ROSSELL, M. D., CROMMIE, M. F., ZETTL, A., Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. **Nano Letters**, v. 8, p.3582-3586, 2008.

[33] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., KATSNELSON, M. I., GRIGORIEVA, I. V., DUBONOS, S. V., FIRSOV, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, p.197-200, 2005.

- [34] SCHEDIN, F., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., HILL, E. W., BLAKE, P., KATSNELSON, M. I., NOVOSELOV, K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nat Mater**, v. 6, p.652-655, 2007.
- [35] DREYER, D. R., BIELAWSKI, C. W., Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. **Chemical Science**, v. 2, p.1233-1240, 2011.
- [36] PUMERA, M., Graphene-based nanomaterials for energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p.668-674, 2011.
- [37] RUOFF, R., Graphene: Calling all chemists. **Nat Nano**, v. 3, p.10-11, 2008.
- [38] WHITBY, R. L. D., Chemical Control of Graphene Architecture: Tailoring Shape and Properties. **ACS Nano**, v. 8, p.9733-9754, 2014.
- [39] CAI, J., RUFFIEUX, P., JAAFAR, R., BIERI, M., BRAUN, T., BLANKENBURG, S., MUOTH, M., SEITSONEN, A. P., SALEH, M., FENG, X., MULLEN, K., FASEL, R., Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. **Nature**, v. 466, p.470-473, 2010.
- [40] JIA, X., HOFMANN, M., MEUNIER, V., SUMPTER, B. G., CAMPOS-DELGADO, J., ROMO-HERRERA, J. M., SON, H., HSIEH, Y.-P., REINA, A., KONG, J., TERRONES, M., DRESSELHAUS, M. S., Controlled Formation of Sharp Zigzag and Armchair Edges in Graphitic Nanoribbons. **Science**, v. 323, p.1701-1705, 2009.
- [41] TERRONES, M., Materials science: Nanotubes unzipped. **Nature**, v. 458, p.845-846, 2009.
- [42] YU, W. J., CHAE, S. H., PERELLO, D., LEE, S. Y., HAN, G. H., YUN, M., LEE, Y. H., Synthesis of Edge-Closed Graphene Ribbons with Enhanced Conductivity. **ACS Nano**, v. 4, p.5480-5486, 2010.
- [43] MORELOS-GÓMEZ, A., VEGA-DÍAZ, S. M., GONZÁLEZ, V. J., TRISTÁN-LÓPEZ, F., CRUZ-SILVA, R., FUJISAWA, K., MURAMATSU, H., HAYASHI, T., MI, X., SHI, Y., SAKAMOTO, H., KHOERUNNISA, F., KANEKO, K., SUMPTER, B. G., KIM, Y. A., MEUNIER, V., ENDO, M., MUÑOZ-SANDOVAL, E., TERRONES, M., Clean Nanotube Unzipping by Abrupt Thermal Expansion of Molecular Nitrogen: Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges. **ACS Nano**, v. 6, p.2261-2272, 2012.
- [44] RYU, S., MAULTZSCH, J., HAN, M. Y., KIM, P., BRUS, L. E., Raman Spectroscopy of Lithographically Patterned Graphene Nanoribbons. **ACS Nano**, v. 5, p.4123-4130, 2011.
- [45] MURAYAMA, H., MAEDA, T., A novel form of filamentous graphite. v., 1990.
- [46] JIA, X., CAMPOS-DELGADO, J., TERRONES, M., MEUNIER, V., DRESSELHAUS, M. S., Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. **Nanoscale**, v. 3, p.86-95, 2011.

- [47] CATALDO, F., COMPAGNINI, G., PATANÉ, G., URSINI, O., ANGELINI, G., RIBIC, P. R., MARGARITONDO, G., CRICENTI, A., PALLESCHI, G., VALENTINI, F., Graphene nanoribbons produced by the oxidative unzipping of single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 48, p.2596-2602, 2010.
- [48] PANKHURST, Q. A., THANH, N. T. K., JONES, S. K., DOBSON, J., Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p.224001, 2009.
- [49] NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A., Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p.12663-12676, 2005.
- [50] BÖNNEMANN, H., RICHARDS, RYAN M., Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, p.2455-2480, 2001.
- [51] SOZER, N., KOKINI, J. L., Nanotechnology and its applications in the food sector. **Trends in Biotechnology**, v. 27, p.82-89, 2009.
- [52] ATWATER, H. A., POLMAN, A., Plasmonics for improved photovoltaic devices. **Nat Mater**, v. 9, p.205-213, 2010.
- [53] WAGNER, F. E., HASLBECK, S., STIEVANO, L., CALOGERO, S., PANKHURST, Q. A., MARTINEK, K. P., Before striking gold in gold-ruby glass. **Nature**, v. 407, p.691-692, 2000.
- [54] SCHMID, G., FENSKE, D., Metal clusters and nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, p.1207-1210, 2010.
- [55] THANH, N. T. K., MACLEAN, N., MAHIDDINE, S., Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, v. 114, p.7610-7630, 2014.
- [56] EDELSTEIN, A. S., CAMMARATA, R. C, **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, 1996.
- [57] LIZ-MARZÁN, L. M., Nanometals: Formation and color. **Materials Today**, v. 7, p.26-31, 2004.
- [58] NOGUEZ, C., Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p.3806-3819, 2007.
- [59] SONSTROM, P., BAUMER, M., Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p.19270-19284, 2011.

- [60] SUN, Y., XIA, Y., Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**, v. 298, p.2176-2179, 2002.
- [61] LIU, Y., ZHANG, Y., WANG, J., Mesocrystals as a class of multifunctional materials. **CrystEngComm**, v. 16, p.5948-5967, 2014.
- [62] ROCHA, T. C. R. D., Nanopartículas metálicas anisotrópicas: mecanismos de formação e aplicações ópticas, 2008.
- [63] SUN, Y., MAYERS, B., HERRICKS, T., XIA, Y., Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. **Nano Letters**, v. 3, p.955-960, 2003.
- [64] GAI, P. L., HARMER, M. A., Surface Atomic Defect Structures and Growth of Gold Nanorods. **Nano Letters**, v. 2, p.771-774, 2002.
- [65] CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L., O'CONNOR, C. J., Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, p.3893-3946, 2004.
- [66] SUN, Y., Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p.2497-2511, 2013.
- [67] CASTRO, E. G. D., Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades., Departamento de Química 2009.
- [68] OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A Simple Two-Phase Route to Silver Nanoparticles/Polyaniline Structures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.17063-17069, 2006.
- [69] BELLONI, J., Photography: enhancing sensitivity by silver-halide crystal doping. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, p.291-296, 2003.
- [70] NEWMAN, G. R., JASANI, B., Silver development in microscopy and bioanalysis: past and present. **The Journal of Pathology**, v. 186, p.119-125, 1998.
- [71] BAO, Q., ZHANG, D., QI, P., Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, p.463-470, 2011.
- [72] HAYNES, C. L., MCFARLAND, A. D., DUYNE, R. P. V., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 77, p.338 A-346 A, 2005.
- [73] WILEY, B., SUN, Y., XIA, Y., Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, p.1067-1076, 2007.

[74] WANG, H., ROBINSON, J. T., DIANKOV, G., DAI, H., Nanocrystal Growth on Graphene with Various Degrees of Oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p.3270-3271, 2010.

[75] SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S. I., SEAL, S., Graphene based materials: Past, present and future. **Prog. Mat. Sci.**, v. 56, p.1178-1271, **2011**.

[76] CHANG, H., WU, H., Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p.3483-3507, 2013.

[77] YIN, P. T., SHAH, S., CHHOWALLA, M., LEE, K.-B., Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications. **Chemical Reviews**, v. 115, p.2483-2531, 2015.

[78] SUBRAHMANYAM, K. S., MANNA, A. K., PATI, S. K., RAO, C. N. R., A study of graphene decorated with metal nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 497, p.70-75, 2010.

[79] ZHANG, H., HINES, D., AKINS, D. L., Synthesis of a nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles. **Dalton Transactions**, v. 43, p.2670-2675, 2014.

[80] LIM, E. J., CHOI, S. M., SEO, M. H., KIM, Y., LEE, S., KIM, W. B., Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 28, p.100-103, 2013.

[81] SEGER, B., KAMAT, P. V., Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.7990-7995, 2009.

[82] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.

[83] EDUARDO G.C.NEIVA, M. M. O., LUIZ H. MARCOLINOJR., ALDO J. G. ZARBIN, Multifunctional rGO/Ni(OH)₂ nanocomposites thin films applied in energy storage, electrochromism and sensors. v., submitted.

[84] WANG, S., MANTHIRAM, A., Graphene ribbon-supported Pd nanoparticles as highly durable, efficient electrocatalysts for formic acid oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 88, p.565-570, 2013.

[85] WANG, C., LI, H., ZHAO, J., ZHU, Y., YUAN, W. Z., ZHANG, Y., Graphene nanoribbons as a novel support material for high performance fuel cell

electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p.13230-13237, 2013.

[86] DAVIS, D. J., RAJI, A.-R. O., LAMBERT, T. N., VIGIL, J. A., LI, L., NAN, K., TOUR, J. M., Silver-Graphene Nanoribbon Composite Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte. **Electroanalysis**, v. 26, p.164-170, 2014.

[87] ZHUO, Q., MA, Y., GAO, J., ZHANG, P., XIA, Y., TIAN, Y., SUN, X., ZHONG, J., SUN, X., Facile Synthesis of Graphene/Metal Nanoparticle Composites via Self-Catalysis Reduction at Room Temperature. **Inorganic Chemistry**, v. 52, p.3141-3147, 2013.

[88] DONGIL, A. B., PASTOR-PÉREZ, L., FIERRO, J. L. G., ESCALONA, N., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A., Synthesis of palladium nanoparticles on carbon nanotubes and graphene for the chemoselective hydrogenation of para-chloronitrobenzene. **Catalysis Communications**, v. 75, p.55-59, 2016.

[89] UPADHYAY, R. K., SOIN, N., ROY, S. S., Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. **RSC Advances**, v. 4, p.3823-3851, 2014.

[90] CHEN, D., FENG, H., LI, J., Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, p.6027-6053, 2012.

[91] STANKOVICH, S., PINER, R. D., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. **Carbon**, v. 44, p.3342-3347, 2006.

[92] XU, Y., LIU, Z., ZHANG, X., WANG, Y., TIAN, J., HUANG, Y., MA, Y., ZHANG, X., CHEN, Y., A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property. **Advanced Materials**, v. 21, p.1275-1279, 2009.

[93] YANG, H., SHAN, C., LI, F., HAN, D., ZHANG, Q., NIU, L., Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid. **Chemical Communications**, v., p.3880-3882, 2009.

[94] SI, Y., SAMULSKI, E. T., Synthesis of Water Soluble Graphene. **Nano Letters**, v. 8, p.1679-1682, 2008.

[95] ENGLERT, J. M., DOTZER, C., YANG, G., SCHMID, M., PAPP, C., GOTTFRIED, J. M., STEINRÜCK, H.-P., SPIECKER, E., HAUKE, F., HIRSCH, A., Covalent bulk functionalization of graphene. **Nat Chem**, v. 3, p.279-286, 2011.

[96] FANG, M., WANG, K., LU, H., YANG, Y., NUTT, S., Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p.1982-1992, 2010.

- [97] PATTABIRAMAN, V. R., BODE, J. W., Rethinking amide bond synthesis. **Nature**, v. 480, p.471-479, 2011.
- [98] VALEUR, E., BRADLEY, M., Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p.606-631, 2009.
- [99] NIYOGI, S., BEKYAROVA, E., ITKIS, M. E., MCWILLIAMS, J. L., HAMON, M. A., HADDON, R. C., Solution Properties of Graphite and Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p.7720-7721, 2006.
- [100] CHEN, G., ZHAI, S., ZHAI, Y., ZHANG, K., YUE, Q., WANG, L., ZHAO, J., WANG, H., LIU, J., JIA, J., Preparation of sulfonic-functionalized graphene oxide as ion-exchange material and its application into electrochemiluminescence analysis. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p.3136-3141, 2011.
- [101] ORTH, E. S., FONSACA, J. E. S., DOMINGUES, S. H., MEHL, H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. **Carbon**, v. 61, p.543-550, 2013.
- [102] SAM, S., TOUAHIR, L., SALVADOR ANDRESA, J., ALLONGUE, P., CHAZALVIEL, J. N., GOUGET-LAEMMEL, A. C., HENRY DE VILLENEUVE, C., MORAILLON, A., OZANAM, F., GABOUZE, N., DJEBBAR, S., Semiquantitative Study of the EDC/NHS Activation of Acid Terminal Groups at Modified Porous Silicon Surfaces. **Langmuir**, v. 26, p.809-814, 2009.
- [103] KHAN, M., TAHIR, M. N., ADIL, S. F., KHAN, H. U., SIDDIQUI, M. R. H., AL-WARTHAN, A. A., TREMEL, W., Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p.18753-18808, 2015.
- [104] BONACCORSO, F., COLOMBO, L., YU, G., STOLLER, M., TOZZINI, V., FERRARI, A. C., RUOFF, R. S., PELLEGRINI, V., Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. **Science**, v. 347, p.1246501, 2015.
- [105] HU, C., SONG, L., ZHANG, Z., CHEN, N., FENG, Z., QU, L., Tailored graphene systems for unconventional applications in energy conversion and storage devices. **Energy & Environmental Science**, v. 8, p.31-54, 2015.
- [106] ZHAMU, A., CHEN, G., LIU, C., NEFF, D., FANG, Q., YU, Z., XIONG, W., WANG, Y., WANG, X., JANG, B. Z., Reviving rechargeable lithium metal batteries: enabling next-generation high-energy and high-power cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p.5701-5707, 2012.
- [107] JI, L., LIN, Z., ALCOUTLABI, M., ZHANG, X., Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p.2682-2699, 2011.

- [108] WANG, G., ZHANG, L., ZHANG, J., A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p.797-828, 2012.
- [109] HOU, J., SHAO, Y., ELLIS, M. W., MOORE, R. B., YI, B., Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p.15384-15402, 2011.
- [110] GUO, S., DONG, S., Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p.2644-2672, 2011.
- [111] CHEN, D., ZHANG, H., LIU, Y., LI, J., Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p.1362-1387, 2013.
- [112] HE, S., SONG, B., LI, D., ZHU, C., QI, W., WEN, Y., WANG, L., SONG, S., FANG, H., FAN, C., A Graphene Nanoprobe for Rapid, Sensitive, and Multicolor Fluorescent DNA Analysis. **Advanced Functional Materials**, v. 20, p.453-459, 2010.
- [113] ZHANG, H., LV, X., LI, Y., WANG, Y., LI, J., P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. **ACS Nano**, v. 4, p.380-386, 2010.
- [114] ROBINSON, J. T., PERKINS, F. K., SNOW, E. S., WEI, Z., SHEEHAN, P. E., Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors. **Nano Letters**, v. 8, p.3137-3140, 2008.
- [115] HAN, T. H., HUANG, Y.-K., TAN, A. T. L., DRAVID, V. P., HUANG, J., Steam Etched Porous Graphene Oxide Network for Chemical Sensing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p.15264-15267, 2011.
- [116] YANG, K., HU, L., MA, X., YE, S., CHENG, L., SHI, X., LI, C., LI, Y., LIU, Z., Multimodal Imaging Guided Photothermal Therapy using Functionalized Graphene Nanosheets Anchored with Magnetic Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 24, p.1868-1872, 2012.
- [117] FLEISCHMANN, M., HENDRA, P. J., MCQUILLAN, A. J., Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, v. 26, p.163-166, 1974.
- [118] JEANMAIRE, D. L., VAN DUYNE, R. P., Surface raman spectroelectrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 84, p.1-20, 1977.
- [119] SHARMA, B., FRONTIERA, R. R., HENRY, A.-I., RINGE, E., VAN DUYNE, R. P., SERS: Materials, applications, and the future. **Materials Today**, v. 15, p.16-25, 2012.

- [120] LANE, L. A., QIAN, X., NIE, S., SERS nanoparticles in medicine: from label-free detection to spectroscopic tagging. **Chemical Reviews**, v. 115, p.10489-10529, 2015.
- [121] ZHU, Z., MENG, H., LIU, W., LIU, X., GONG, J., QIU, X., JIANG, L., WANG, D., TANG, Z., Superstructures and SERS Properties of Gold Nanocrystals with Different Shapes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p.1593-1596, 2011.
- [122] JENSEN, L., AIKENS, C. M., SCHATZ, G. C., Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p.1061-1073, 2008.
- [123] MOSKOVITS, M., Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, p.485-496, 2005.
- [124] LIANG, X., LIANG, B., PAN, Z., LANG, X., ZHANG, Y., WANG, G., YIN, P., GUO, L., Tuning plasmonic and chemical enhancement for SERS detection on graphene-based Au hybrids. **Nanoscale**, v. 7, p.20188-20196, 2015.
- [125] HSU, K.-C., CHEN, D.-H., Microwave-assisted green synthesis of Ag/reduced graphene oxide nanocomposite as a surface-enhanced Raman scattering substrate with high uniformity. **Nanoscale research letters**, v. 9, p.1-9, 2014.
- [126] ZHOU, Q., LI, X., FAN, Q., ZHANG, X., ZHENG, J., Charge Transfer between Metal Nanoparticles Interconnected with a Functionalized Molecule Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p.3970-3973, 2006.
- [127] MEHL, H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid–liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 438, p.29-38, 2015.
- [128] RODRÍGUEZ-REINOSO, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, p.159-175, 1998.
- [129] YUAN, L., YU, Q., ZHANG, Y., XU, Y.-J., Graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective organic synthesis in water under simulated solar light irradiation. **RSC Advances**, v. 4, p.15264-15270, 2014.
- [130] ZHENG, B., WANG, J., WANG, F.-B., XIA, X.-H., Low-loading cobalt coupled with nitrogen-doped porous graphene as excellent electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p.9079-9084, 2014.
- [131] CHANDRA, S., BAG, S., BHAR, R., PRAMANIK, P., Sonochemical synthesis and application of rhodium–graphene nanocomposite. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p.2769-2777, 2011.

- [132] JI, Z., SHEN, X., ZHU, G., ZHOU, H., YUAN, A., Reduced graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.3471-3477, 2012.
- [133] SCHEUERMANN, G. M., RUMI, L., STEURER, P., BANNWARTH, W., MÜLHAUPT, R., Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p.8262-8270, 2009.
- [134] ORTH, E. S., FONSACA, J. E. S., ALMEIDA, T. G., DOMINGUES, S. H., FERREIRA, J. G. L., ZARBIN, A. J. G., Functionalized graphene oxide as a nanocatalyst in dephosphorylation reactions: pursuing artificial enzymes. **Chemical Communications**, v. 50, p.9891-9894, 2014.
- [135] WESTHEIMER, F. H. 1992. The Role of Phosphorus in Chemistry and Biochemistry. Pp. 1-17. *Phosphorus Chemistry*. American Chemical Society.
- [136] WOLFENDEN, R., SNIDER, M. J., The Depth of Chemical Time and the Power of Enzymes as Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p.938-945, 2001.
- [137] DOMINGOS, J. B., LONGHINOTTI, E., MACHADO, V. G., NOME, F., A química dos ésteres de fosfato. **Química Nova**, v. 26, p.745-753, 2003.
- [138] DOMINGOS J. B., L. E., MACHADO V. G. E NOME F., A química dos ésteres de fosfato. **Revista Química Nova**, v. 26, p.8, 2003.
- [139] FERREIRA, J. G. L., GREIN-IANKOVSKI, A., OLIVEIRA, M. A. S., SIMAS-TOSIN, F. F., RIEGEL-VIDOTTI, I. C., ORTH, E. S., A tailored biocatalyst achieved by the rational anchoring of imidazole groups on a natural polymer: furnishing a potential artificial nuclease by sustainable materials engineering. **Chemical Communications**, v. 51, p.6210-6213, 2015.
- [140] The Nobel Peace Prize 2013 (último acesso em 25/01/2016).
- [141] Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons
(último acesso em 25/01/2016).
- [142] IBGE/SIDRA, Brasil, série histórica de área plantada; série histórica de produção agrícola; safras 1998 a 2011. (último acesso em 25/01/2016).
- [143] Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxico em Alimentos (PARA), dados da coleta e análise de alimentos de 2010 (último acesso em 25/01/2016).
- [144] OPAS/OMS, Representação do Brasil - Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos, 1996.
- [145] ABRASCO, Dossiê ABRASCO - Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde, 2012.

- [146] PARK, J. S., CHO, S. M., KIM, W.-J., PARK, J., YOO, P. J., Fabrication of Graphene Thin Films Based on Layer-by-Layer Self-Assembly of Functionalized Graphene Nanosheets. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p.360-368, 2011.
- [147] ZHU, Y., TOUR, J. M., Graphene Nanoribbon Thin Films Using Layer-by-Layer Assembly. **Nano Letters**, v. 10, p.4356-4362, 2010.
- [148] RANI, S., KUMAR, M., KUMAR, D., SHARMA, S., Electrical behavior of amide functionalized graphene oxide and graphene oxide films annealed at different temperatures. **Thin Solid Films**, v. 585, p.13-19, 2015.
- [149] OBREJA, A. C., CRISTEA, D., GAVRILA, R., SCHIOPU, V., DINESCU, A., DANILA, M., COMANESCU, F., Isocyanate functionalized graphene/P3HT based nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 276, p.458-467, 2013.
- [150] SOUZA, V. H. R., HUSMANN, S., NEIVA, E. G. C., LISBOA, F. S., LOPES, L. C., SALVATIERRA, R. V., ZARBIN, A. J. G., Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v.,
- [151] DE SOUZA, V. H. R., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid-liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p.34-42, 2014.
- [152] SALVATIERRA, R. V., ZITZER, G., SAVU, S. A., ALVES, A. P., ZARBIN, A. J. G., CHASSÉ, T., CASU, M. B., ROCCO, M. L. M., Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites: Electronic structure, doping level and morphology investigations. **Synthetic Metals**, v. 203, p.16-21, 2015.
- [153] HUSMANN, S., ZARBIN, A. J. G., Multifunctional carbon nanotubes/ruthenium purple thin films: preparation, characterization and study of application as sensors and electrochromic materials. **Dalton Transactions**, v. 44, p.5985-5995, 2015.
- [154] HIGGINBOTHAM, A. L., KOSYNKIN, D. V., SINITSKII, A., SUN, Z., TOUR, J. M., Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v. 4, p.2059-2069, 2010.
- [155] NGO, Y. H., LI, D., SIMON, G. P., GARNIER, G., Effect of cationic polyacrylamides on the aggregation and SERS performance of gold nanoparticles-treated paper. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 392, p.237-246, 2013.
- [156] RAY, S. C., SAHA, A., BASIRUDDIN, S. K., ROY, S. S., JANA, N. R., Polyacrylate-coated graphene-oxide and graphene solution via chemical route for various biological application. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p.449-453, 2011.

- [157] KRISHNAMOORTHY, K., VEERAPANDIAN, M., YUN, K., KIM, S. J., The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p.38-49, 2013.
- [158] MINATI, L., SPERANZA, G., BERNAGOZZI, I., TORRENGO, S., CHIASERA, A., FERRARI, M., Luminescent short thiol-functionalized multi-wall carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p.1046-1049, 2011.
- [159] OKPALUGO, T. I. T., PAPAKONSTANTINOU, P., MURPHY, H., MCLAUGHLIN, J., BROWN, N. M. D., High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. **Carbon**, v. 43, p.153-161, 2005.
- [160] MAMMERI, F., BALLARIN, A., GIRAUD, M., BRUSATIN, G., AMMAR, S., Photoluminescent properties of new quantum dot nanoparticles/carbon nanotubes hybrid structures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.,
- [161] TIEN, H.-W., HSIAO, S.-T., LIAO, W.-H., YU, Y.-H., LIN, F.-C., WANG, Y.-S., LI, S.-M., MA, C.-C. M., Using self-assembly to prepare a graphene-silver nanowire hybrid film that is transparent and electrically conductive. **Carbon**, v. 58, p.198-207, 2013.
- [162] AZIOUNE, A., SIROTI, F., TANGUY, J., JOUINI, M., CHEHIMI, M. M., MIKSA, B., SLOMKOWSKI, S., Interactions and conformational changes of human serum albumin at the surface of electrochemically synthesized thin polypyrrole films. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.1661-1667, 2005.
- [163] MCKEE, G. S. B., VECCHIO, K. S., Thermogravimetric Analysis of Synthesis Variation Effects on CVD Generated Multiwalled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.1179-1186, 2005.
- [164] YANG, H. F., LI, F. H., SHAN, C. S., HAN, D. X., ZHANG, Q. X., NIU, L., IVASKA, A., Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p.4632-4638, 2009.
- [165] YANG, H., LI, F., SHAN, C., HAN, D., ZHANG, Q., NIU, L., IVASKA, A., Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p.4632-4638, 2009.
- [166] ADAMS, L., OKI, A., GRADY, T., MCWHINNEY, H., LUO, Z. P., Preparation and characterization of sulfonic acid-functionalized single-walled carbon nanotubes. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 41, p.723-728, 2009.
- [167] NGUYEN, V. H., SHIM, J.-J., Facile synthesis and characterization of carbon nanotubes/silver nanohybrids coated with polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 161, p.2078-2082, 2011.

- [168] JU, H.-M., HUH, S. H., CHOI, S.-H., LEE, H.-L., Structures of thermally and chemically reduced graphene. **Materials Letters**, v. 64, p.357-360, 2010.
- [169] ZHENG, L., ZHANG, G., ZHANG, M., GUO, S., LIU, Z. H., Preparation and capacitance performance of Ag-graphene based nanocomposite. **Journal of Power Sources**, v. 201, p.376-381, 2012.
- [170] SU, C.-Y., XU, Y., ZHANG, W., ZHAO, J., TANG, X., TSAI, C.-H., LI, L.-J., Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. **Chemistry of Materials**, v. 21, p.5674-5680, 2009.
- [171] CANÇADO, L. G., JORIO, A., FERREIRA, E. H. M., STAVALE, F., ACHETE, C. A., CAPAZ, R. B., MOUTINHO, M. V. O., LOMBARDO, A., KULMALA, T. S., FERRARI, A. C., Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, p.3190-3196, 2011.
- [172] MALARD, L. M., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, p.51-87, 2009.
- [173] ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., ALEM, N., GANNETT, W., ZETTL, A., Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. **Advanced Materials**, v. 22, p.4467-4472, 2010.
- [174] GENORIO, B., LU, W., DIMIEV, A. M., ZHU, Y., RAJI, A.-R. O., NOVOSEL, B., ALEMANY, L. B., TOUR, J. M., In Situ Intercalation Replacement and Selective Functionalization of Graphene Nanoribbon Stacks. **ACS Nano**, v. 6, p.4231-4240, 2012.
- [175] TERRONES, M., BOTELLO-MÉNDEZ, A. R., CAMPOS-DELGADO, J., LÓPEZ-URÍAS, F., VEGA-CANTÚ, Y. I., RODRÍGUEZ-MACÍAS, F. J., ELÍAS, A. L., MUÑOZ-SANDOVAL, E., CANO-MÁRQUEZ, A. G., CHARLIER, J.-C., TERRONES, H., Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, p.351-372, 2010.
- [176] ZHOU, L., GU, H., WANG, C., ZHANG, J., LV, M., HE, R., Study on the synthesis and surface enhanced Raman spectroscopy of graphene-based nanocomposites decorated with noble metal nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 430, p.103-109, 2013.
- [177] WANG, H., ROBINSON, J. T., DIANKOV, G., DAI, H., Nanocrystal Growth on Graphene with Various Degrees of Oxidation. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p.3270-3271, 2010.
- [178] MICHOTA, A., KUDELSKI, A., BUKOWSKA, J., Chemisorption of Cysteamine on Silver Studied by Surface-Enhanced Raman Scattering. **Langmuir**, v. 16, p.10236-10242, 2000.

- [179] YANG, S., CAI, W., LIU, G., ZENG, H., From nanoparticles to nanoplates: preferential oriented connection of Ag colloids during electrophoretic deposition. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p.7692-7696, **2009**.
- [180] HU, X., WANG, T., WANG, L., DONG, S., Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Aminothiophenol Self-Assembled Monolayers in Sandwich Structure with Nanoparticle Shape Dependence: Off-Surface Plasmon Resonance Condition. **J. Phys. Chem.**, v. 111, p.6962-6969, **2007**.
- [181] WANG, Y., CHEN, H., DONG, S., WANG, E., Surface enhanced Raman scattering of p-aminothiophenol self-assembled monolayers in sandwich structure fabricated on glass. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p.074709, 2006.
- [182] LIU, X., TANG, L., NIESSNER, R., YING, Y., HAISCH, C., Nitrite-Triggered Surface Plasmon-Assisted Catalytic Conversion of p-Aminothiophenol to p,p'-Dimercaptoazobenzene on Gold Nanoparticle: Surface-Enhanced Raman Scattering Investigation and Potential for Nitrite Detection. **Analytical Chemistry**, v. 87, p.499-506, 2015.
- [183] ORENDORFF, C. J., GEARHEART, L., JANA, N. R., MURPHY, C. J., Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and gold nanorod substrates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p.165-170, 2006.
- [184] HU, X., WANG, T., WANG, L., DONG, S., Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Aminothiophenol Self-Assembled Monolayers in Sandwich Structure with Nanoparticle Shape Dependence: Off-Surface Plasmon Resonance Condition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p.6962-6969, 2007.
- [185] ZHAO, H., FU, H., ZHAO, T., WANG, L., TAN, T., Fabrication of small-sized silver NPs/graphene sheets for high-quality surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 375, p.30-34, 2012.
- [186] UETSUKI, K., VERMA, P., YANO, T.-A., SAITO, Y., ICHIMURA, T., KAWATA, S., Experimental Identification of Chemical Effects in Surface Enhanced Raman Scattering of 4-Aminothiophenol†. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p.7515-7520, 2010.
- [187] WANG, Y., CHEN, H., DONG, S., WANG, E., Surface enhanced Raman scattering of p-aminothiophenol self-assembled monolayers in sandwich structure fabricated on glass. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p.-, 2006.
- [188] ZHAO, H., FU, H., ZHAO, T., WANG, L., TAN, T., Fabrication of small-sized silver NPs/graphene sheets for high-quality surface-enhanced Raman scattering. **J. Colloid and Interf. Sci.**, v. 375, p.30-34, **2012**.
- [189] SHEN, J., LI, T., LONG, Y., SHI, M., LI, N., YE, M., One-step solid state preparation of reduced graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p.2134-2140, 2012.

- [190] YANG, J., ZHOU, Y., SUN, L., ZHAO, N., ZANG, C., CHENG, X., Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. **Applied Surface Science**, v. 258, p.5056-5060, 2012.
- [191] SILVERSTEIN RM, W. F., KIEMLE D., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7 ed., 2005.
- [192] SOLOMUN, T., SCHIMANSKI, A., STURM, H., ILLENBERGER, E., Efficient Formation of Difluoramino Functionalities by Direct Fluorination of Polyamides. **Macromolecules**, v. 38, p.4231-4236, 2005.
- [193] HSU, K.-C., CHEN, D.-H., Microwave-assisted green synthesis of Ag/reduced graphene oxide nanocomposite as a surface-enhanced Raman scattering substrate with high uniformity. **Nanoscale Res. Lett.**, v. 9, p.1-9, **2014**.
- [194] PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, p.10560-10564, 2008.
- [195] DOUB, L., VANDENBELT, J. M., The Ultraviolet Absorption Spectra of Simple Unsaturated Compounds. I. Mono- and p-Disubstituted Benzene Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p.2714-2723, 1947.
- [196] LI, D., MULLER, M. B., GILJE, S., KANER, R. B., WALLACE, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nat Nano**, v. 3, p.101-105, 2008.
- [197] CHANG, Y.-C., CHEN, D.-H., Highly efficient hydrolysis of phosphodiester by a copper(II)-chelated chitosan magnetic nanocarrier. **Reactive and Functional Polymers**, v. 69, p.601-605, 2009.
- [198] ANVISA, Nota técnica: Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo da parationa metílica, 2012.
- [199] KUMAR, K. S., ANKATHIL, R., DEVI, K., Chromosomal aberrations induced by methyl parathion in human peripheral lymphocytes of alcoholics and smokers. **Human & experimental toxicology**, v. 12, p.285-288, 1993.
- [200] RASHID, K. A., MUMMA, R. O., Genotoxicity of methyl parathion in short-term bacterial test systems. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 19, p.565-577, 1984.
- [201] LUKASZEWICZ-HUSSAIN, A., MONIUSZKO-JAKONIUK, J., PAWŁOWSKA, D., Blood glucose and insulin concentration in rats subjected to physical exercise in acute poisoning with parathion-methyl. **Polish journal of pharmacology and pharmacy**, v. 37, p.647-651, 1984.
- [202] ORTH, E. S., ALMEIDA, T. G., SILVA, V. B., OLIVEIRA, A. R. M., OCAMPOS, F. M. M., BARISON, A., Mechanistic insight on the catalytic detoxification of Paraoxon

mediated by imidazole: Furnishing optimum scaffolds for scavenging organophosphorus agents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 403, p.93-98, 2015.

[203] ORTH, E. S., WANDERLIND, E. H., MEDEIROS, M., OLIVEIRA, P. S. M., VAZ, B. G., EBERLIN, M. N., KIRBY, A. J., NOME, F., Phosphorylimidazole Derivatives: Potentially Biosignaling Molecules. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 76, p.8003-8008, 2011.

[204] MELLO, R. S., ORTH, E. S., LOH, W., FIEDLER, H. D., NOME, F., Polymers Containing Hydroxamate Groups: Nanoreactors for Hydrolysis of Phosphoryl Esters. **Langmuir**, v. 27, p.15112-15119, 2011.

[205] PAVEZ, P., MILLAN, D., COCQ, C., SANTOS, J. G., NOME, F., Ionic liquids: anion effect on the reaction of O,O-diethyl O-(2,4-dinitrophenyl) phosphate triester with piperidine. **New Journal of Chemistry**, v. 39, p.1953-1959, 2015.

[206] TOTTEN, R. K., WESTON, M. H., PARK, J. K., FARHA, O. K., HUPP, J. T., NGUYEN, S. T., Catalytic Solvolytic and Hydrolytic Degradation of Toxic Methyl Paraoxon with La(catecholate)-Functionalized Porous Organic Polymers. **ACS Catalysis**, v. 3, p.1454-1459, 2013.

[207] BROMBERG, L., CHEN, L., CHANG, E. P., WANG, S., HATTON, T. A., Reactive Silver and Cobalt Nanoparticles Modified with Fatty Acid Ligands Functionalized by Imidazole Derivatives. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5383-5391, 2010.

[208] ZIMMERMANN, L. M., ALMERINDO, G. I., MORA, J. R., BECHTOLD, I. H., FIEDLER, H. D., NOME, F., Degradation of Methyl Paraoxon in the Presence of Mg²⁺-Al³⁺ Mixed Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p.26097-26105, 2013.

[209] ALMERINDO, G. I., BUENO, P., NICOLAZI, L. M., WANDERLIND, E. H., SANGALETTI, P., LANDI, S. M., SENA, L. A., ARCHANJO, B. S., ACHETE, C. A., FIEDLER, H. D., NOME, F., Propanolysis of Methyl Paraoxon in the Presence of Aluminum-Titanate-Supported Erbium Oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p.22323-22329, 2016.

[210] MOCK, J. J., NORTON, S. M., CHEN, S.-Y., LAZARIDES, A. A., SMITH, D. R., Electromagnetic Enhancement Effect Caused by Aggregation on SERS-Active Gold Nanoparticles. **Plasmonics**, v. 6, p.113-124, 2010.